



(10) **DE 102 57 711 B4** 2019.09.26

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 57 711.0**
(22) Anmeldetag: **11.12.2002**
(43) Offenlegungstag: **31.07.2003**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **26.09.2019**

(51) Int Cl.: **C07C 69/653 (2006.01)**
C09K 19/06 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
01130617 **27.12.2001** **EP**

(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

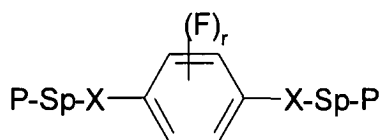
(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	697 32 310	T2
US	2 682 547	A
EP	0 982 387	A1
JP	H01- 168 630	A

(72) Erfinder:
**Bremer, Matthias, Dr., 64295 Darmstadt,
DE; Klasen-Memmer, Melanie, Dr., 67259
Heuchelheim, DE; Klement, Dagmar, 64846 Groß-
Zimmern, DE; Derow, Stephan, Dr., 64367 Mühlthal,
DE**

(54) Bezeichnung: **Polymerisierbare monocyclische Verbindungen enthaltende Flüssigkristallmischungen**

(57) Hauptanspruch: Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel I



worin

P eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe bedeutet,
Sp Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit F substituiert ist und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können oder eine Einfachbindung bedeutet,
X -O-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- oder eine Einfachbindung bedeutet,
r 1 oder 2 ist.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft polymerisierbare monocyclische Verbindungen enthaltende Flüssigkristallmischungen und deren Verwendung in optischen und elektrooptischen Vorrichtungen wie Flüssigkristallanzeigen oder optischen Filmen, Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, dekorativen und Sicherheitsanwendungen, nichtlinearer Optik, optischer Informationsspeicherung, elektronischen Vorrichtungen wie organischen Feldeffekttransistoren (FET oder OFET) oder Elektrolumineszenzvorrichtungen.

Hintergrund und Stand der Technik

[0002] Polymerisierbare Verbindungen sind im Stand der Technik für verschiedene Zwecke beschrieben. Sie können beispielsweise in polymerisierbaren Flüssigkristallmischungen verwendet werden, die in ihrer flüssigkristallinen Phase ausgerichtet und anschließend in situ zu linearen oder vernetzten Flüssigkristall-Polymerfolien mit einheitlicher Orientierung hoher Qualität polymerisiert werden. Diese Folien lassen sich als optische Elemente wie Polarisatoren oder Kompensatoren in Flachbildschirmen verwenden, wie z.B. in EP 0 397 263, EP 0 606 940, WO 97/35219, WO 98/00475, WO 98/04651 oder WO 98/12584 beschrieben.

[0003] Polymerisierbare Verbindungen wurden auch für die Verwendung in polymerisierten cholesterischen Flüssigkristallfolien oder -beschichtungen vorgeschlagen, die sichtbares Licht selektiv reflektieren und sich als optische Filme und zur Herstellung von Flüssigkristallpigmenten, wie z.B. in WO 97/30136 beschrieben, eignen. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet sind Sicherheitsmarkierungen wie z.B. in US 5 678 863 beschrieben oder Heißprägefalten wie z.B. in GB 2 357 061 beschrieben.

[0004] Für die obigen Anwendungen verwendet man gewöhnlich Mischungen von zwei oder mehr polymerisierbaren Verbindungen, da diese niedrigere Schmelzpunkte als einzelne Verbindungen haben. Besonders wünschenswert ist die Verfügbarkeit von polymerisierbaren Mischungen, die bei Raumtemperatur eine flüssigkristalline Phase, vorzugsweise eine nematische oder chirale nematische Phase aufweisen, so dass es möglich ist, Ausrichtung und Polymerisation bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Es ist daher von Vorteil, wenn die polymerisierbaren Verbindungen das flüssigkristalline Phasenverhalten der Mischung nicht unterdrücken oder im Idealfall verstärken.

[0005] Bei der Verwendung als optische Filme in Anzeigen sind polymerisierbare Verbindungen außerdem zur Verwendung in der aktiven, schaltbaren Schicht einer Flüssigkristallanzeige vorgeschlagen worden.

[0006] Es sind beispielsweise Anzeigen bekannt, die zwischen transparenten und streuenden Zuständen geschaltet werden und ein niedermolekulares Flüssigkristall(FK)-Medium und ein phasengetreuntes polymerisiertes Flüssigkristallmaterial enthalten, wie beispielsweise PDLC-Anzeigen („polymer dispersed liquid crystal“) wie in WO 93/22397 beschrieben oder Polymergel- oder Polymernetzanzeigen des Streuungstyps, wie in US 5 538 768, US 5 543 075 oder EP 0 451 905 beschrieben.

[0007] Weiterhin sind Anzeigen bekannt, in denen ein niedermolekulares FK-Medium zwischen zwei nicht streuenden Zuständen geschaltet wird, wie herkömmliche Anzeigen, z.B. TN- oder STN-Anzeige („twisted nematic“, „supertwisted nematic“), ECB-Anzeige („electrically controlled birefringence“), VA-Anzeige („vertically aligned“) oder IPS-Anzeige („in-plane-switching“), und die außerdem ein polymerisiertes Flüssigkristallmaterial enthalten, um eine Multidomänenstruktur zur Verbesserung des Kontrastes bei weitem Betrachtungswinkel zu schaffen oder um die verschiedenen Schaltzustände zu stabilisieren und so die Treiberspannung und die Schaltzeiten zu reduzieren. Solche Anzeigen werden z.B. in US 5 189 540, US 6 177 972, EP 0 903 392 und Hasebe et al., Jpn. J. Appl. Phys. 1994, 33, 6245 beschrieben.

[0008] Für die Verwendung in der schaltbaren Schicht von FK-Anzeigen werden die polymerisierbaren Verbindungen typischerweise mit einem niedermolekularen FK-Medium gemischt. Es ist daher notwendig, dass die polymerisierbaren Verbindungen die Eigenschaften des FK-Mediums, wie den Flüssigkristallphasenbereich und die Doppelbrechung, nicht negativ beeinflussen. Zur Verwendung in schaltbaren Anzeigen, die nicht dem Streuungstyp entsprechen und in denen das polymerisierte Material nicht makroskopisch vom niedermolekularen FK-Medium phasengetreunnt ist, sollten die polymerisierbaren Verbindungen außerdem gute Mischbarkeit mit dem FK-Medium zeigen.

[0009] Die im Stand der Technik beschriebenen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen weisen jedoch häufig hohe Schmelzpunkte auf, zeigen schlechte Löslichkeit in niedermolekularen FK-Medien oder neigen dazu, die Flüssigkristalleigenschaften der FK-Medien negativ zu beeinflussen.

[0010] Es besteht daher ein Bedarf an polymerisierbaren Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten, die zur Herstellung von orientierten FK-Polymerfolien verwendet werden können, die sich in einer Mischung mit niedermolekularen FK-Medien zur Verwendung in der aktiven Schicht schaltbarer FK-Vorrichtungen eignen und die über Eigenschaften verfügen, die denen der FK-Medien angepasst sind, und die gute Löslichkeit in den FK-Medien zeigen.

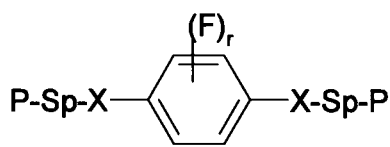
[0011] Angesichts des breiten Anwendungsspektrums für polymerisierbare Verbindungen ist es für den Fachmann außerdem wünschenswert, wenn ihm weitere Verbindungen dieser Art zur Verfügung stehen, die einfach herzustellen sind und die verschiedenen oben beschriebenen Anforderungen erfüllen.

[0012] Aufgabe der Erfindung war, polymerisierbare Verbindungen mit den obengenannten vorteilhaften Eigenschaften bereitzustellen und somit das Angebot an dem Fachmann zur Verfügung stehenden polymerisierbaren Verbindungen zu vergrößern. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung direkt deutlich.

[0013] Es wurde gefunden, dass diese Aufgaben durch die Bereitstellung der erfindungsgemäßen, polymerisierbare monocyclische Verbindungen enthaltenden Flüssigkristallmischung erfüllt werden können.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0014] Die Erfindung betrifft eine Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel I



worin

- P eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe bedeutet,
- Sp eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung bedeutet,
- X -O-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, oder eine Einfachbindung bedeutet,
- r 1 oder 2 ist.

[0015] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I und weiter enthaltend mindestens eine polymerisierbare mesogene oder nicht mesogene Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe.

[0016] Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung einer Mischung, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, in Flüssigkristallanzeigen, optischen Filmen, Polarisatoren, Kompensatoren, Strahlteilern, reflektierenden Folien, Orientierungsschichten, Farbfiltern, holographischen Elementen, Heißprägefolien, farbigen Abbildungen, dekorativen oder Sicherheitsmarkierungen, Flüssigkristallpigmenten, Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, nichtlinearer Optik, optischer Informationsspeicherung, in elektronischen Vorrichtungen wie z.B. Feldeffekttransistoren (FET) als Komponenten integrierter Schaltungen, als Dünnschichttransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Label („Radio Frequency Identification“), oder in Halbleiterbauteilen für Anwendungen in organischen Leuchtdioden (organic light emitting diode - OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundleuchten von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für photovoltaische oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter oder für elektrophotographische Anwendungen wie elektrophotographische Aufzeichnung.

[0017] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flüssigkristallanzeige, die in ihrer aktiven Schicht eine Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

[0018] Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flüssigkristallanzeige, die ausgewählt ist aus TN- oder STN-Anzeigen, Aktivmatrixanzeigen, IPS-Anzeigen („in plane switching“), VA-Anzeigen („vertically aligned“), VAN-Anzeigen („vertically aligned nematic“), VAC-Anzeigen („vertically aligned cholesteric“), ECB-Anzeigen („electrically controlled birefringence“), DAP-Anzeigen (Deformation ausgerichteter Phasen), CSH-Anzeigen („colour super homeotropic“) oder ASM-Anzeigen („axially Symmetrie microcell“), Phasenwechsel-, Gast/Wirt-, flexoelektrische oder ferroelektrische Anzeigen, bistabile nematische oder cholesterische Anzeigen, PSCT-Anzeigen („polymer stabilized cholesteric texture“), PDLC-, Polymergel- oder Polymernetzanzeigen, insbesondere eine TN-, STN-, AMD-TN-, ECB-, VA-, IPS-, PSCT- oder PDLC-Flüssigkristallanzeige.

Definition der Ausdrücke

[0019] Der Ausdruck „Folie“, wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, umfasst sowohl selbsttragende, d.h. für sich stehende, Folien, die mehr oder weniger ausgeprägte mechanische Stabilität und Flexibilität zeigen, als auch Beschichtungen oder Schichten auf einem tragenden Substrat oder zwischen zwei Substraten.

[0020] Der Ausdruck „mesogene Verbindungen“, wie er vor- und nachstehend verwendet wird, sollte Verbindungen mit einer stab-, latten- oder scheibenförmigen mesogenen Gruppe, d.h. einer Gruppe, die die Fähigkeit hat, Mesophasenverhalten hervorzurufen, bezeichnen. Diese Verbindungen brauchen nicht notwendig für sich alleine Mesophasenverhalten zu zeigen. Es ist auch möglich, dass diese Verbindungen nur in Mischungen mit anderen Verbindungen oder wenn die mesogenen Verbindungen oder die sie enthaltenden Mischungen polymerisiert werden, Mesophasenverhalten zeigen. Stab- und lattenförmige mesogene Gruppen sind besonders bevorzugt.

[0021] Der Einfachheit halber wird im Folgenden der Ausdruck „Flüssigkristallmaterial“ sowohl für Flüssigkristallmaterialien als auch für mesogene Materialien verwendet, und der Ausdruck ‚Mesogen‘ wird für die mesogenen Gruppen des Materials verwendet.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0022] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin

- Sp und X eine Einfachbindung bedeuten,
- Sp Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit F substituiert ist und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können,

[0023] Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl.

[0024] Was die Abstandsgruppe Sp betrifft, lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Abstandsgruppe Sp ist vorzugsweise eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, wobei zusätzlich eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH (Halogen)-, -C(Halogen)₂, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- oder eine Siloxangruppe ersetzt sein können.

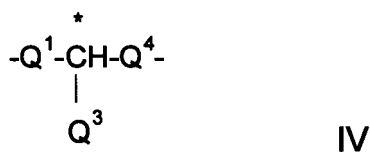
[0025] Typische Abstandsgruppen sind beispielsweise -(CH₂)_p-, -(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- oder -(SiR⁰R⁰⁰-O)_p-, wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellt, r eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellt und R⁰ und R⁰⁰ die in Formel I angegebenen Bedeutungen haben.

[0026] Bevorzugte Abstandsgruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-thioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

[0027] Weiter bevorzugt sind Verbindungen mit einer oder zwei Gruppen P-Sp-X, worin Sp und/oder X eine Einfachbindung darstellt.

[0028] Bei Verbindungen mit zwei Gruppen P-Sp-X können die beiden polymerisierbaren Gruppen P, die beiden Abstandsgruppen Sp und die beiden Verknüpfungsgruppen X jeweils gleich oder verschieden sein.

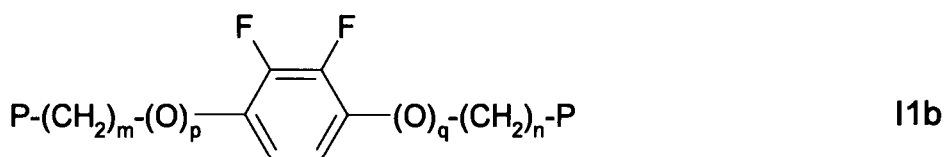
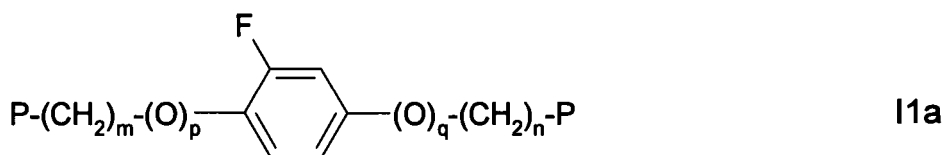
[0029] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die chiralen Verbindungen der Formel I mindestens eine Abstandsgruppe Sp, die eine chirale Gruppe der Formel IV ist:



worin

- Q¹ eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet,
- Q³ Halogen, eine Cyangruppe oder eine von Q² verschiedene Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, und
- Q⁴ eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q¹ verschieden ist.

[0030] Besonders bevorzugt sind Verbindungen, die aus den folgenden Formeln ausgewählt sind



worin P wie in Formel I definiert ist, m und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 12 darstellen und p und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, mit der Voraussetzung, dass p 0 ist, wenn m 0 ist und q 0 ist, wenn n 0 ist.

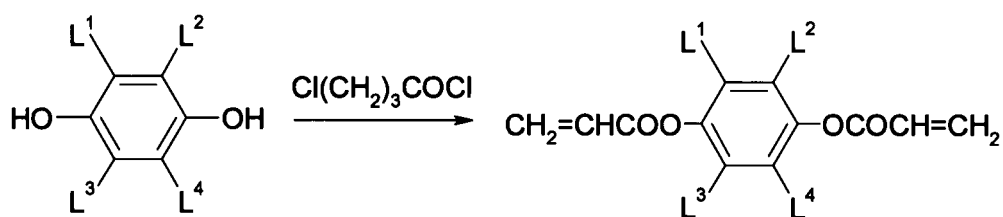
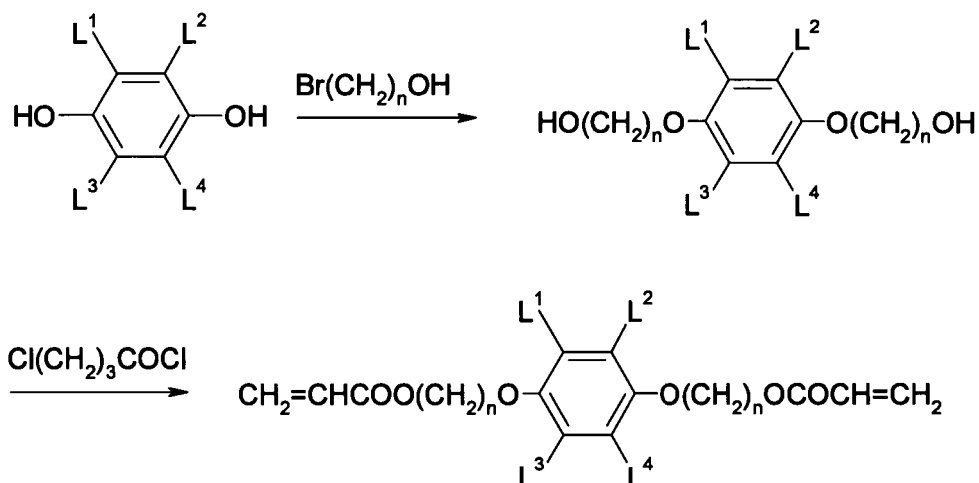
[0031] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I1a und I1b, worin m, n, p und q 0 sind.

[0032] Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel I1a und I1b, worin m und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 12, insbesondere von 1 bis 8 darstellen und p und q 1 sind.

[0033] Die Verbindungen der Formel I lassen sich nach oder analog zu an sich bekannten Methoden herstellen, die in Standardwerken der organischen Chemie wie z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben sind. Einige spezifische Herstellungsmethoden sind den Beispielen zu entnehmen.

[0034] Die Verbindungen der Formel I lassen sich auch analog den in US 5 645 760 und US 5 702 642 für mono- und direaktive fluorierte Biphenylverbindungen beschriebenen Methoden herstellen.

[0035] Weiterhin lassen sich die Verbindungen der Formel I nach oder analog den folgenden Reaktionsschemata herstellen:

Schema 1:**Schema 2:**

$n = 1 - 8$

[0036] Die Verbindungen der Formel I lassen sich in einer Flüssigkristallmischung für Anzeigen wie z.B. TN- oder STN-Anzeigen, Aktivmatrixanzeigen, IPS-, VA-, VAN-, VAC-, ECB-, DAP-, CSH- oder ASM-Anzeigen, Phasenwechsel-, Gast/Wirt-, flexoelektrische oder ferroelektrische Anzeigen, bistabile nematische und cholesterische Anzeigen wie PSCT-Anzeigen („polymer stabilized cholesteric texture“) oder PDLC-, Polymergel- oder Polymernetzanzeigen verwenden.

[0037] Die polymerisierbaren Verbindungen der Formel I und diese enthaltende Mischungen sind insbesondere für Flüssigkristallanzeigen verwendbar, die eine Polymer- oder Polymernetz-Komponente enthalten, um zur Orientierung, Mesophasenstabilität und/oder Verbesserung der elektrooptischen Eigenschaften beizutragen, insbesondere um schnellere Ansprechzeiten und/oder niedrigere Schwellenspannungen zu erreichen, oder um eine Multidomänenstruktur zur Verbesserung des Kontrastes bei breiten Betrachtungswinkeln zu erreichen. Derartige Anzeigen haben z.B. TN-, STN-, ECB-, VA-, IPS-, Multidomänen- oder Hybridmodus und sind beispielsweise in US 5 189 540, US 6 177 972, EP 0 903 392 und Hasebe et al., Jpn.J.Appl.Phys. 1994, 33, 6245 beschrieben.

[0038] Weiterhin eignen die Verbindungen der Formel I sich als polymerisierbare Komponenten in aktiven Breitbandpolymer-stabilisierten Flüssigkristallzeigen wie z.B. in H. Guillard und P. Sixou, Liq.Cryst. (2001) 28 (6), 933 beschrieben, deren gesamte Offenlegung durch Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen ist. Diese Anzeigen enthalten eine aktive cholesterische Schicht mit einem erweiterten Reflexionswellenlängenband, das zwischen einem planar reflektierenden, einem streuenden und einem homeotropen transparenten Zustand schaltbar ist.

[0039] Die Verbindungen der Formel eignen sich auch als Polymerkomponente in polymerstabilisierten Anzeigen, wie bistabilen PSCT-Anzeigen („polymer stabilized cholesteric texture“), oder PDLC- oder Polymergelanzeigen des streuenden Typs. Anisotrope Polymergele und diese enthaltende Anzeigen werden z.B. in DE 195 04 224, GB 2 279 659, WO 93/22397, US 5 538 768, US 5 543 075 und EP 0 451 905 offenbart.

[0040] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft daher eine Flüssigkristallmischung, insbesondere eine nematische Flüssigkristallmischung, die mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

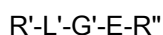
[0041] Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft eine Flüssigkristallanzeige, die ein Flüssigkristallmedium enthält, das mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

[0042] Für die oben beschriebenen Anwendungen enthält die Flüssigkristallmischung vorzugsweise mindestens eine Verbindung der Formel I und eine nematische Wirt-Mischung, die eine oder mehrere nematische oder nematogene Verbindungen enthält.

[0043] Die Flüssigkristallmischung besteht vorzugsweise aus 2 bis 25, besonders bevorzugt aus 3 bis 15 Verbindungen, von denen mindestens eine eine Verbindung der Formel I ist. Die anderen Verbindungen, die die nematische Wirt-Mischung bilden, sind vorzugsweise niedermolekulare Flüssigkristallverbindungen, die aus den nematischen oder nematogenen Substanzen ausgewählt sind, beispielsweise aus den bekannten Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder -cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoesäure, der Cyclohexan-carbonsäure und der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexene, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridazine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane, substituierten Zimtsäuren und weiterer Klassen von nematischen oder nematogenen Substanzen. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch lateral ein- oder zweifach fluoriert sein.

[0044] Die Flüssigkristallmischung dieser bevorzugten Ausführungsform basiert auf den achiralen Verbindungen dieses Typs.

[0045] Die wichtigsten Verbindungen, die als Komponenten für diese Flüssigkristallmischungen in Frage kommen, sind durch die folgende Formel gekennzeichnet



worin L¹ und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -B-Phe- und -B-Cyc- und deren Spiegelbildern bedeuten, wobei Phe unsubstituiertes oder Fluor-substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen bedeutet, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl bedeutet, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeutet und B 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeutet.

[0046] G¹ ist in diesen Verbindungen aus den folgenden zweiwertigen Gruppen ausgewählt: -CH=CH-, -N(O)N-, -CH=CY-, -CH=N(O)-, -C=C-, -CH₂-CH₂-, -CO-O-, -CH₂-O-, -CO-S-, -CH₂-S-, -CH=N-, -COO-Phe-COO- oder eine Einfachbindung, wobei Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN bedeutet.

[0047] R¹ und R² bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkanoyloxy, Alkoxy-carbonyl oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 18, vorzugsweise 3 bis 12 C-Atomen, oder einer der Reste R¹ und R² bedeutet alternativ F, CF₃, OCF₃, Cl, NCS oder CN.

[0048] In den meisten dieser Verbindungen bedeuten R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit unterschiedlicher Kettenlänge, wobei die Summe der C-Atome in nematischen Medien im allgemeinen zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen 2 und 7 liegt.

[0049] Viele dieser Verbindungen oder deren Mischungen sind im Handel erhältlich. Alle Verbindungen sind entweder bekannt oder lassen sich nach an sich bekannten Methoden herstellen, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

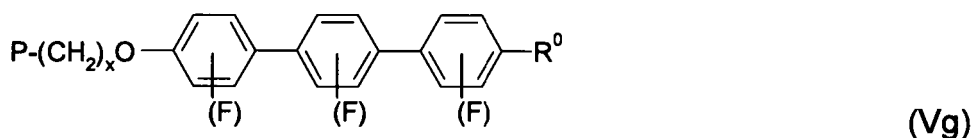
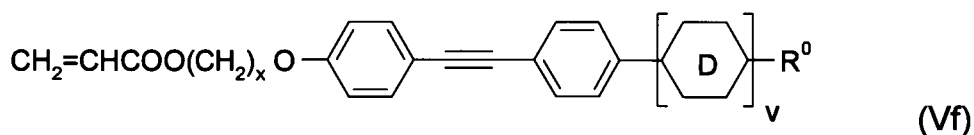
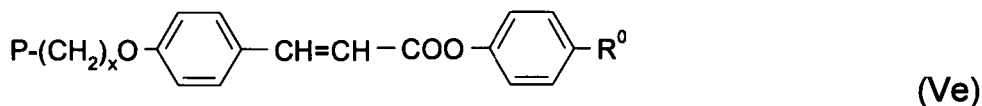
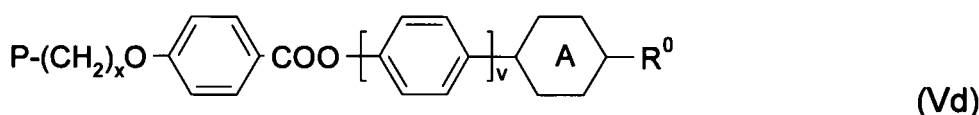
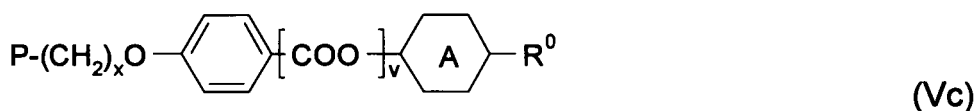
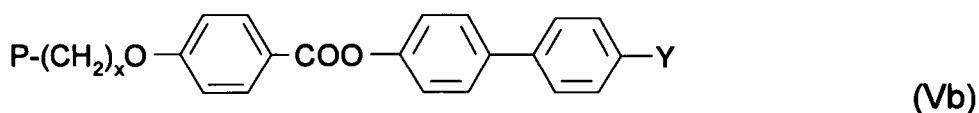
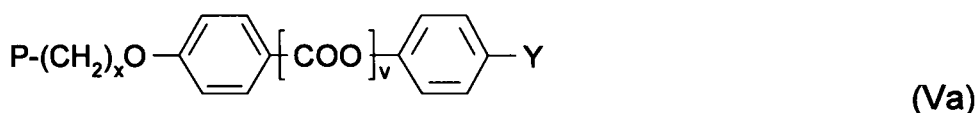
[0050] Die Verbindungen der Formel I enthaltenden polymerisierbaren Flüssigkristallmischungen sind außerdem für die Herstellung anisotroper Polymerfolien oder -beschichtungen verwendbar.

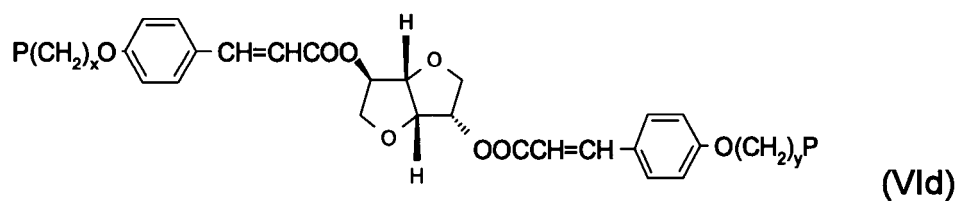
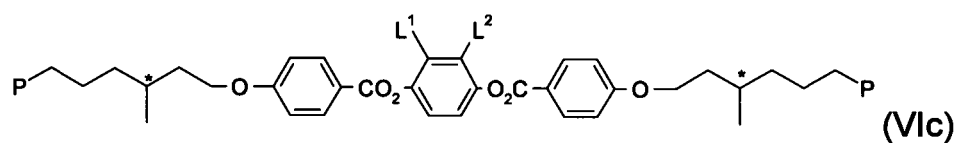
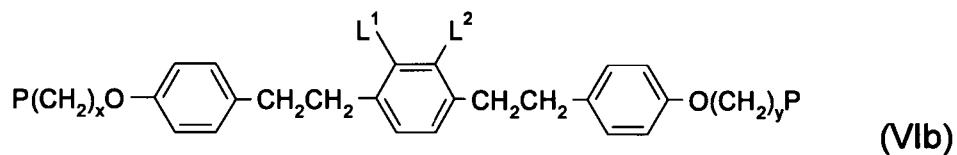
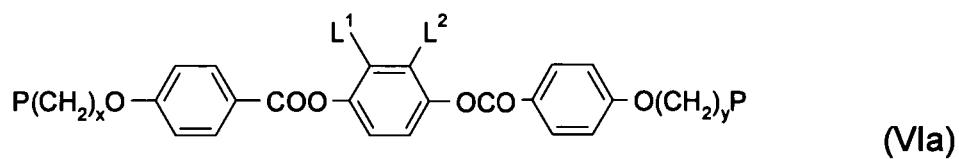
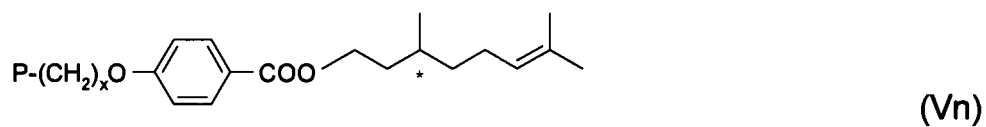
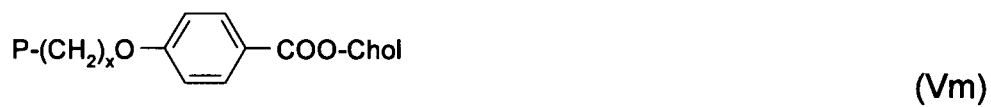
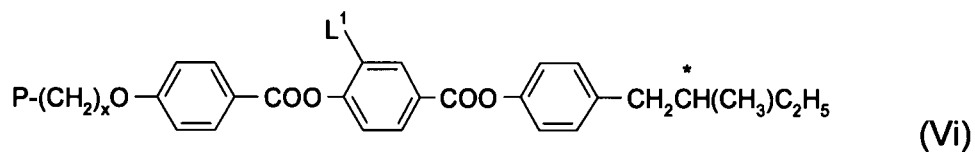
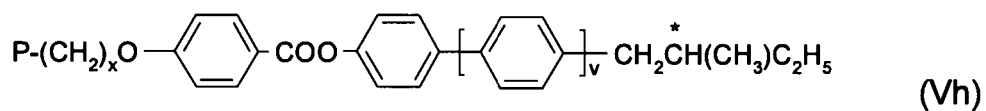
[0051] Für die Herstellung anisotroper Polymere oder Polymerfolien sollte die Flüssigkristallmischung mindestens eine polymerisierbare Verbindung, die eine Verbindung der Formel I oder eine zusätzliche polymerisierbare mesogene oder flüssigkristalline Verbindung sein kann, enthalten.

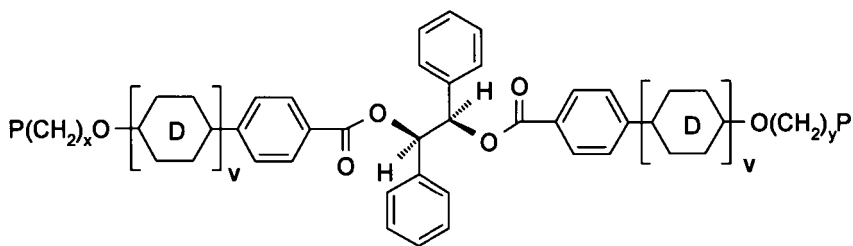
[0052] Beispiele geeigneter polymerisierbarer mesogener Verbindungen, die sich zusammen mit den Verbindungen der Formel I als Comonomere in einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung verwenden lassen, werden z.B. in WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195 04 224; WO 95/22586 und WO 97/00600 offenbart. Die in diesen Dokumenten offenbarten Verbindungen sind jedoch nur als Beispiele zu betrachten, die den Schutzzumfang dieser Erfindung nicht einschränken.

[0053] Die polymerisierbare Flüssigkristallmischung enthält vorzugsweise mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionalen Gruppe und mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionalen Gruppen.

[0054] Beispiele besonders brauchbarer chiraler und achiraler polymerisierbarer mesogener Verbindungen sind in der folgenden Liste aufgeführt, die jedoch nur als illustrativ und in keiner Weise einschränkend zu betrachten ist, sondern vielmehr die vorliegende Erfindung erläutert:







(VIe)

worin P eine der oben genannten Bedeutungen der Formel I und deren Bevorzugungen hat, x und y gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 12 darstellen, A und D 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohexylen bedeuten, v 0 oder 1 ist, Y eine polare Gruppe bedeutet, R⁰ eine unpolare Alkyl- oder Alkoxygruppe bedeutet, Ter einen Terpenoidrest wie z.B. Menthyl bedeutet, Chol eine Cholesterylgruppe bedeutet und L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, OH, CN, NO₂ oder gegebenenfalls Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl oder Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten.

[0055] Als „polare Gruppe“ wird in diesem Zusammenhang eine Gruppe verstanden, die ausgewählt ist aus F, Cl, CN, NO₂, OH, OCH₃, OCN, SCN, einer gegebenenfalls fluorierten Carbonyl- oder Carboxylgruppe mit bis zu 4 C-Atomen oder einer mono-, oligo- oder polyfluorierten Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Als „unpolare Gruppe“ wird eine Alkylgruppe mit 1 oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen oder eine Alkoxygruppe mit 2 oder mehr, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atomen, verstanden.

[0056] Die polymerisierbare Flüssigkristallmischung kann auch zusätzlich oder alternativ zu den chiralen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen einen oder mehrere nicht reaktive chirale Dotierstoffe enthalten. Typischerweise verwendete chirale Dotierstoffe sind z.B. das im Handel erhältliche R oder S 811, R oder S 1011, R oder S 2011 oder CB 15 (von Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland).

[0057] Ganz bevorzugt sind chirale Dotierstoffe mit hohem Helix-Verdrillungsvermögen (HTP), insbesondere Dotierstoffe, die eine Sorbitgruppe wie in WO 98/00428 beschrieben enthalten, Dotierstoffe, die eine Hydrobenzoingruppe wie in GB 2 328 207 beschrieben enthalten, chirale Binaphthylderivate wie in EP 01111954.2 beschrieben, chirale Binaphtholacetalderivate wie in EP 01104842.8 beschrieben, chirale TADDOL-Derivate wie in WO 02/06265 beschrieben und chirale Dotierstoffe mit mindestens einer fluorierten Verknüpfungsgruppe und einer end- oder mittelständigen chiralen Gruppe wie in WO 02/06196 und WO 02/06195 beschrieben.

[0058] Zur Herstellung anisotroper Polymerfolien wird die polymerisierbare Flüssigkristallmischung vorzugsweise als Schicht auf ein Substrat aufgetragen, ausgerichtet und in situ polymerisiert, z.B. durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung, um die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle zu fixieren. Ausrichtung und Härten werden in der flüssigkristallinen Phase der Mischung durchgeführt.

[0059] Bei dem Substrat handelt es sich zum Beispiel um eine Glas- oder Quarzplatte oder eine Kunststoffolie oder -platte, die nach der Polymerisation gegebenenfalls entfernt wird. Geeignete Kunststoffsubstrate sind z.B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylenaphthalat (PEN), Polyvinylalcohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC). Das polymerisierbare chirale FK-Material kann auch in einem organischen Lösungsmittel, das vor oder während der Polymerisation verdampft wird, gelöst oder dispergiert werden.

[0060] Die Ausrichtung des Flüssigkristallmaterials findet z.B. statt, indem man das Substrat, auf das das Material aufgetragen wurde, behandelt, das Material während des oder nach dem Auftragen einer Scherbeanspruchung unterwirft, an das aufgetragene Material ein magnetisches oder elektrisches Feld anlegt oder durch Zusatz von oberflächenaktiven Verbindungen zum Flüssigkristallmaterial. Übersichten von Orientierungstechniken finden sich z.B. bei I. Sage in „Thermotropic Liquid Crystals“, herausgegeben von G. W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, Seiten 75-77, und bei T. Uchida und H. Seki in „Liquid Crystals - Applications and Uses Vol. 3“, herausgegeben von B. Bahadur, World Scientific Publishing, Singapur 1992, Seiten 1-63. Eine Übersicht von Orientierungsmaterialien und -techniken gibt J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), Seiten 1-77.

[0061] Die Polymerisation lässt sich durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung erreichen. Als aktinische Strahlung wird Bestrahlung mit Licht, wie UV-Licht, IR-Licht oder sichtbarem Licht, Bestrahlen mit Röntgen- oder Gammastrahlen oder Bestrahlen mit hochenergetischen Teilchen, wie Ionen oder Elektronen, verstanden. Vorzugsweise wird die Polymerisation durch UV-Bestrahlung mit einer nicht absorbierenden Wel-

lenlänge statt. Als Quelle für aktinische Strahlung lässt sich z.B. eine einzelne UV-Lampe oder eine Reihe von UV-Lampen verwenden. Durch Verwendung einer hohen Lampenstärke lässt sich die Härtingszeit reduzieren. Eine weitere mögliche Quelle für aktinische Strahlung ist ein Laser, wie z.B. ein UV-Laser, ein IR-Laser oder ein sichtbarer Laser.

[0062] Die Polymerisation findet in Gegenwart eines Initiators statt, der bei der Wellenlänge der aktinischen Strahlung absorbiert. Beim Polymerisieren mit UV-Licht kann man beispielsweise einen Photoinitiator verwenden, der unter UV-Strahlung zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisationsreaktion starten. Beim Härten von polymerisierbaren Mesogenen mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen verwendet man vorzugsweise einen radikalischen Photoinitiator, beim Härten von polymerisierbaren Mesogenen mit Vinyl- und Epoxidgruppen vorzugsweise einen kationischen Photoinitiator. Ebenso ist es möglich, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden, der beim Erhitzen zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisation starten. Als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation lässt sich z.B. das handelsübliche Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 oder Darocure 4205 (alle erhältlich bei Ciba Geigy AG) verwenden, während man bei kationischer Photopolymerisation das handelsübliche UVI 6974 (Union Carbide) verwenden kann.

[0063] Das polymerisierbare Material kann zusätzlich eine oder mehrere andere geeignete Komponenten wie z.B. Katalysatoren, Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Inhibitoren, Kettenübertragungsregler, mitreagierende Monomere, oberflächenaktive Verbindungen, Gleit-, Netz-, Dispergier-, Hydrophobier-, Haftmittel, Fließverbesserer, Entschäumer, Entgasungsmittel, Verdüner, Reaktivverdüner, Hilfsstoffe, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente enthalten.

[0064] Verbindungen der Formel I, die eine chirale Gruppe enthalten, eignen sich als chirale Dotierstoffe.

[0065] Weiterhin eignen die Verbindungen der Formel I sich als Comonomere für Flüssigkristallmaterialien mit Halbleiter- oder Ladungsträgereigenschaften zur Verwendung in elektronischen Vorrichtungen wie z.B. Feldeffekttransistoren (FET) als Komponenten integrierter Schaltungen, als Dünnschichttransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Label („Radio Frequency Identification“), oder in Halbleiterbauteilen für Anwendungen in organischen Leuchtdioden (organic light emitting diode - OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundleuchten von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für photovoltaische oder Sensorvorrichtungen, als Photoleiter, oder für elektrophotographische Anwendungen wie elektrophotographische Aufzeichnungsvorrichtungen.

[0066] Halbleiter, die polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen enthalten, werden z.B. in WO 00/79617, JP-A-2000-347432, JP-A-11-209761, Siringhaus et al., Appl. Phys. Lett., 77(3) (2000) 406-408, und Grell et al., J. Korean Phys. Soc. 2000, 36(6), 331 offenbart. Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Flüssigkristallmaterialien verwenden, sind z.B. in WO 95/17018 und WO 95/04306 beschrieben. Organische Photoleiter mit Flüssigkristalleigenschaften werden z.B. in EP 0 563 768 und EP 0 527 376 beschrieben.

[0067] Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die Erfindung auf der Grundlage der obigen Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die folgenden Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

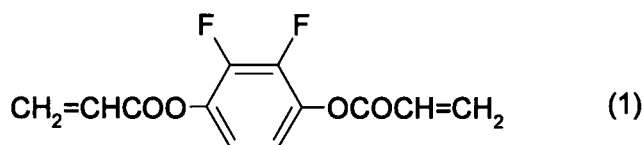
[0068] Vorstehend und in den folgenden Beispielen sind alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent, wenn nicht anders angegeben.

[0069] Die folgenden Abkürzungen werden verwendet, um das flüssigkristalline Phasenverhalten der Verbindungen darzustellen: K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch; I = isotrop. Die Zahlen zwischen den Symbolen stellen die Übergangstemperaturen in °C dar. Weiterhin bedeutet Kp. der Klärpunkt in °C, Δn die optische Anisotropie bei 20°C und 589 nm, $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie bei 20°C und 1 kHz. DCM steht für Dichlormethan. DCCI steht für Dicyclohexylcarbodiimid. DMAP steht für 4-Dimethylaminopyridin.

[0070] „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Kristallisation und/oder Chromatographie.

Beispiel 1

[0071] Verbindung (1) wird nach Reaktionsschema 1 dargestellt.



Darstellung von 2,3-difluorhydrochinon

[0072] 132 ml (0,21 mol) BuLi (15% in n-Hexan) wird bei -70°C zu einer Lösung von 31,6 g (0,2 mol) 1-Ethoxy-2,3-difluorbenzol in 500 ml THF getropft. Nach 1-stündigem Rühren werden 21,8 g (0,21 mol) Triethylborat zugegeben. Bei -15°C wird eine Mischung aus 25 ml Eisessig und 35 ml Wasser zugegeben. Es wird auf 30°C erhitzt und 68 g (0,6 mol) Wasserstoffperoxid (30%) zugegeben. Nach üblicher Aufarbeitung wird das Rohprodukt in 160 ml Eisessig gelöst, 160 ml konz. Bromwasserstoffsäure werden zugegeben und über Nacht unter Rückfluss gekocht.

Darstellung von (1)

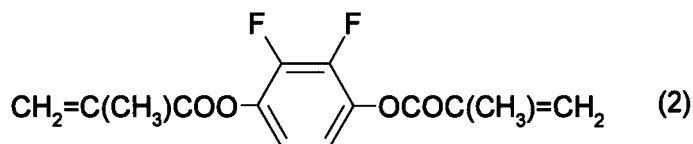
[0073] 116,5 ml (0,84 mol) Triethylamin werden unter Kühlung zu einer Mischung aus 24,5 g (0,168 mol) 2,3-Difluorhydrochinon, 34 ml (0,353 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid und 250 ml DCM getropft und über Nacht gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man (1) als Rohprodukt in einer Ausbeute von 42 g (98,4%). Nach weitere Reinigung durch Chromatographie in n-Hexan/Ethylacetat 3:1 und Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man weiße Kristalle.

[0074] Verbindung (1) hat einen Schmelzpunkt von 58°C .

[0075] Vergleich: Die aus dem Stand der Technik bekannte entsprechende nicht fluoriierte Verbindung Hydrochinon-bisacrylat hat einen deutlich höheren Schmelzpunkt von 87°C .

Beispiel 2

[0076] Verbindung (2) wird wie unten beschrieben dargestellt.



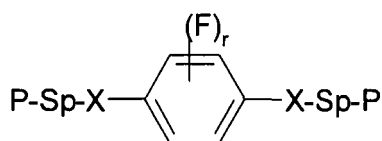
[0077] Eine Lösung von 53,6 g (0,26 mol) DCCl in 250 ml THF wird bei 10°C zu einer Lösung von 14,6 g (0,1 mol) 2,3-Difluorhydrochinon, 21,5 g (0,25 mol) Methacrylsäure und 1 g DMAP in 500 ml Toluol zugegeben und über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 1,5 g Oxalsäure und üblicher Aufarbeitung erhält man (2) als farblose Kristalle.

[0078] Verbindung (2) hat einen Schmelzpunkt von 59°C .

[0079] Vergleich: Die aus dem Stand der Technik bekannte entsprechende nicht fluoriierte Verbindung Hydrochinon-dimethacrylat hat einen deutlich höheren Schmelzpunkt von 90°C .

Patentansprüche

1. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel I



worin

P eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe bedeutet,

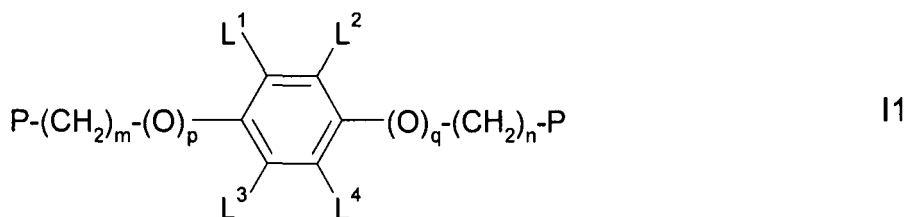
Sp Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit F substituiert ist und worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können oder eine Einfachbindung bedeutet,

X -O-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- oder eine Einfachbindung bedeutet,

r 1 oder 2 ist.

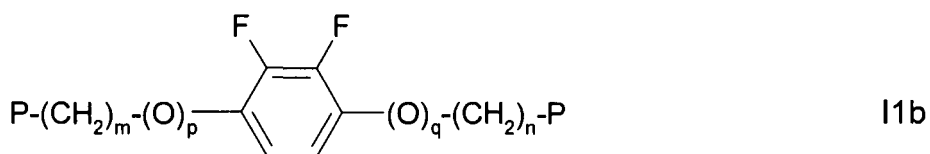
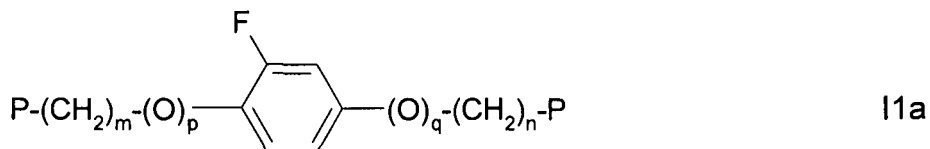
2. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der Verbindung der Formel I Sp und X eine Einfachbindung darstellen.

3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel I ausgewählt ist aus der folgenden Formel



worin P wie in Formel I definiert ist, L¹⁻⁴ unabhängig voneinander H oder F darstellen, wobei einer, zwei oder drei Reste L¹⁻⁴ von H verschieden sind, m und n gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 12 darstellen und p und q unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, mit der Voraussetzung, dass p 0 ist, wenn m 0 ist, und q 0 ist, wenn n 0 ist.

4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel I1 ausgewählt ist aus den folgenden Formeln



worin P, m, n, p und q wie in Anspruch 3 definiert sind.

5. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass in den Verbindungen der Formel I1a und I1b m, n, p und q 0 sind.

6. Flüssigkristallmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiter enthaltend mindestens eine polymerisierbare mesogene oder nicht mesogene Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe.

7. Verwendung einer Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 in Flüssigkristallanzeigen oder optischen Filmen.

Es folgen keine Zeichnungen