



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 08 030 T2** 2004.03.11

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 971 016 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 08 030.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 112 782.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **02.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.03.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09K 19/36**  
**C09K 19/40**

(30) Unionspriorität:

**98112610**      **08.07.1998**      **EP**

(73) Patentinhaber:

**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, GB**

(72) Erfinder:

**Coles, Harry, Titchfield, Hants PO15 5DT, GB;**

**Lehmann, Petra, Southampton, Hants SO19**

**8RW, GB; Musgrave, Bronje, Stone, Staffordshire**

**ST15 0PF, GB**

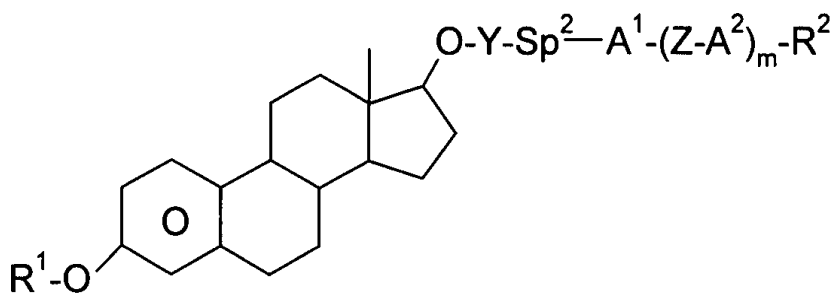
(54) Bezeichnung: **Mesogene Estradiolen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft mesogene Estradiole der Formel I



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Y, Sp<sup>1</sup>, Sp<sup>2</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, Z und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

[0002] Die Erfindung betrifft weiter eine flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens ein mesogenes Estradiol der Formel I.

[0003] Die Erfindung betrifft weiterhin chirale lineare, cyclische oder vernetzte anisotrope Oligomere oder Polymere, erhältlich durch Polymerisation einer oder mehrerer mesogener Estradiolverbindungen der Formel I, die eine polymerisierbare Gruppe tragen, oder flüssigkristalliner Mischungen, die solche Verbindungen enthalten, oder durch Kuppeln der Verbindungen oder Mischungen an ein Oligo- oder Polymergerüst.

[0004] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der mesogenen Estradiole der Formel I, der daraus erhältlichen Mischungen und Oligo- und Polymere in optischen und elektrooptischen Anwendungen, insbesondere in flexoelektrischen Flüssigkristallvorrichtungen, in Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, dekorativen und Sicherheitsanwendungen oder als chirale Dotierstoffe.

[0005] Die Erfindung betrifft auch eine flexoelektrische Flüssigkristallvorrichtung enthaltend ein oder mehrere mesogene Estradiole der Formel I, oder enthaltend eine flüssigkristalline Mischung mit mindestens einem mesogenen Estradiol der Formel I, oder ein Oligo- oder Polymer, das aus einem oder mehreren mesogenen Estradiolen der Formel I erhalten wurde.

[0006] Die Erfindung betrifft insbesondere mesogene Estradiole mit einer breiten chiralen nematischen Phase und einem niedrigen Schmelzpunkt.

[0007] **Fig. 1** stellt schematisch die Direktor- und Helixkonfiguration in einem flexoelektrischen cholesterischen flüssigkristallinen Material des Standes der Technik bei Anlegen eines elektrischen Feldes dar.

[0008] **Fig. 2** zeigt die maximale selektiv reflektierte Wellenlänge von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 1 gegen die reduzierte Temperatur  $T - T_c$  ( $T_c$  = Klärpunkt,  $T$  = Messtemperatur).

[0009] **Fig. 3** zeigt die maximale selektiv reflektierte Wellenlänge von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 2 gegen die reduzierte Temperatur  $T - T_c$ .

[0010] **Fig. 4A, 5A, 6A, 7A, 8A und 9A** zeigen die Ansprechzeit des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 1 gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$ .

[0011] **Fig. 4B,C, 5B, 6B,C, 7B,C, 8B,C und 9B,C** zeigen den induzierten Neigungswinkel  $\varphi$  des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 1 bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$  bzw. Temperaturen.

[0012] **Fig. 10A und 11A** zeigen die Ansprechzeit des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 2 gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$ .

[0013] **Fig. 10B,C und 11B,C** zeigen den induzierten Neigungswinkel  $\varphi$  des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Verbindungen des Beispiels 2 bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$  bzw. Temperaturen.

[0014] **Fig. 12A** zeigt die Ansprechzeit des flexoelektrischen Schaltens eines erfindungsgemäßen Oligomers des Beispiels 3 gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$ .

[0015] **Fig. 12B und C** zeigen den induzierten Neigungswinkel  $\varphi$  des flexoelektrischen Schaltens eines erfindungsgemäßen Oligomers des Beispiels 3 bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$  bzw. Temperaturen.

[0016] **Fig. 13A, 14A und 15A** zeigen die Ansprechzeit des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Mischungen des Beispiels 5 gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$ .

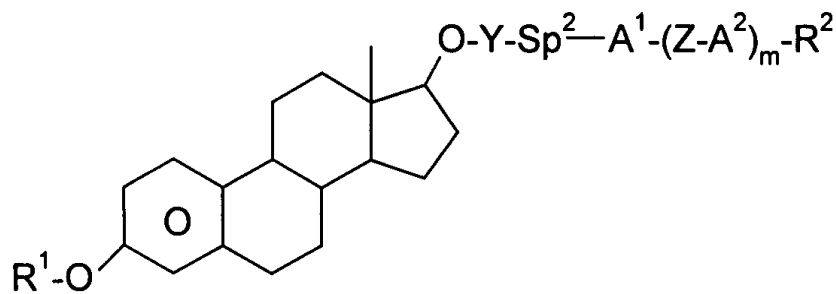
[0017] **Fig. 13B,C, 14B,C, und 15B,C**, zeigen den induzierten Neigungswinkel  $\varphi$  des flexoelektrischen Schaltens von erfindungsgemäßen Mischungen des Beispiels 5 bei unterschiedlichen elektrischen Feldern  $E$  bzw. Temperaturen.

[0018] Mesogene oder flüssigkristalline Verbindungen, die eine chirale nematische (cholesterische) Phase aufweisen, sind im Stand der Technik bekannt und für verschiedene Anwendungen vorgeschlagen worden. Sie eignen sich z. B. für Flüssigkristallanzeigen, optische Folien, cholesterische Pigmente, farbige Beschichtungen oder als chirale Dotierstoffe.

- [0019] WO 95-16007 offenbart beispielsweise polymerisierbare mesogene Verbindungen, die chirale Zuckergruppen enthalten, und deren Verwendung in farbreflektierenden Schichten. US 4 614 619 offenbart polymerisierbare flüssigkristalline Verbindungen, die für farbreflektierenden Polymerbeschichtungen verwendet werden und eine chirale Cholesterylgruppe enthalten, die über einen Alkylenspacer mit einer polymerisierbaren Acrylat- oder Methacrylatgruppe verknüpft ist.
- [0020] Die im Stand der Technik beschriebenen chiralen Verbindungen besitzen jedoch häufig relativ hohe Schmelzpunkte. Außerdem weisen sie häufig nur eine enge oder monotrope Flüssigkristallphase auf oder zeigen sogar überhaupt kein Flüssigkristall-Phasenverhalten.
- [0021] Es besteht daher noch immer ein Bedarf an chiralen mesogenen Verbindungen, die sich einfach synthetisieren lassen und niedrige Schmelzpunkte sowie breite Mesophasenbereiche aufweisen.
- [0022] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind mesogene Materialien, die einen starken flexoelektrischen Effekt zeigen.
- [0023] Flexoelektrische Flüssigkristallmaterialien sind im Stand der Technik bekannt. Der flexoelektrische Effekt wird u. a. durch Chandrasekhar, "Liquid Crystals", 2. Auflage, Cambridge University Press (1992) und P. G. deGennes et al., "The Physics of Liquid Crystals", 2. Auflage, Oxford Science Publications (1995) beschrieben.
- [0024] Flexoelektrische Verzerrung kann in einem Material auftreten, das Moleküle mit asymmetrischer Form und einem starken elektrischen Dipolmoment bei Anlegen eines elektrischen Feldes enthält. Wenn kein Feld angelegt ist, ist das Material nicht verzerrt und weist keine Massenpolarisation auf. In Gegenwart eines elektrischen Feldes werden die permanenten Dipole jedoch gezwungen, sich entlang des Feldes auszurichten, und das Material wird durch die asymmetrische Form der Moleküle verzerrt. Dies führt zu einer makroskopischen Polarisation im Material in der Richtung des angelegten Feldes.
- [0025] Im Jahre 1987 stellten R. B. Meyer und J. S. Patel in Phys. Rev. Lett. 58 (15), 1538 (1987) die These auf, dass chirale nematische Materialien mit flexoelektrischem Effekt schnelles elektrooptisches Schalten aufweisen sollten, wodurch sie interessante Materialien für Flüssigkristallanzeigen und optische Schalter wären. Weitere Arbeit in diesem Bereich ist z. B. von P. Rudquist et al., Liq. Cryst. 23 (4), 503 (1997) beschrieben.
- [0026] In einem flexoelektrischen chiralen nematischen Flüssigkristallmaterial mit helikal verdrehter Molekülorientierung verursacht das Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur Helixachse eine Verzerrung des Moleküldirektors, während die Richtung der Helixachse unverändert bleibt. Dies führt zu einer Veränderung in den optischen Eigenschaften des Materials, d. h. einer Neigung der optischen Achse, relativ zur Helixachse, in der Ebene senkrecht zur Richtung des angelegten Feldes, wie beispielhaft in **Fig. 1** dargestellt.
- [0027] **Fig. 1**, die sich an ein Diagramm von J. S. Patel und S. D. Lee, J. Appl. Phys. 66 (4) 1879 (1989) anlehnt, stellt die Direktor- und Helixkonfiguration in einem flexoelektrischen cholesterischen flüssigkristallinen Material beim Anlegen eines elektrischen Feldes dar. *h* bezeichnet hier die Helixachse, *O. A.* bezeichnet die optische Achse und *E* ist das elektrische Feld, das entweder in die Ebene der Zeichnung (mit  $\otimes$  bezeichnet) oder aus der Ebene der Zeichnung heraus (mit  $\odot$  bezeichnet) gerichtet ist.
- [0028] Die Neigung der optischen Achse verursacht bei einer Probe des flexoelektrischen Materials, die zwischen gekreuzte Polarisatoren gelegt wird, eine Veränderung in der Übertragung, die in elektrooptischen Anwendungen genutzt werden kann.
- [0029] Es wäre daher wünschenswert, wenn chirale mesogene oder Flüssigkristallmaterialien zur Verfügung ständen, die einen starken flexoelektrischen Effekt und einen niedrigen Schmelzpunkt zeigen und schnelles elektrooptisches Schalten ermöglichen.
- [0030] Aufgabe der Erfindung war es, neue chirale mesogene Verbindungen mit vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere mit einem niedrigen Schmelzpunkt und einem breiten chiralen nematischen Phasenbereich, zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe war die Bereitstellung chiraler mesogener Verbindungen, die einen starken flexoelektrischen Effekt aufweisen und für optische Schalter und Anzeigenanwendungen verwendet werden können. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung direkt deutlich.
- [0031] Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgaben durch Bereitstellung mesogener Estradiole nach Formel I erfüllt werden können. Die Verbindungen der Formel 1 weisen niedrige Schmelzpunkte und breite chirale nematische Phasen auf und zeigen einen starken flexoelektrischen Effekt. Weiterhin ist die Estradiolgruppe als chirale Gruppe leicht aus natürlichen Quellen zugänglich. Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sowie die daraus erhaltenen Mischungen und Polymere eignen sich daher insbesondere für optische und elektrooptische Anwendungen.
- [0032] C. Aguilera et al. beschreiben in Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters 2(6), 185 (1985) und Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. 42(1), 113 (1987) ein polymerisierbares Estradiol-bis[4-(2-propenyloxy)benzoat] und thermotrope Flüssigkristall-Hauptkettenpolymere, die diese Verbindung zusammen mit verschiedenen Siloxanspacern enthalten. Die von C. Aguilera et al. offenbarte Verbindung weist jedoch einen sehr hohen Schmelzpunkt auf und ist daher für Anzeigenanwendungen nicht geeignet. Außerdem gibt es keinen Hinweis auf flexoelektrische Flüssigkristallverbindungen.

[0033] Der Ausdruck (polymerisierbare) mesogene Verbindung wie vor- und nachstehend verwandt umfasst Verbindungen mit einer stab-, platten- oder scheibenförmigen mesogenen Gruppe, d. h. einer Gruppe, die die Fähigkeit hat, in einer Verbindung, die diese Gruppe enthält, Mesophasenverhalten hervorzurufen. Diese Verbindungen brauchen nicht notwendig für sich alleine Mesophasenverhalten aufzuweisen. Manchmal zeigen diese Verbindungen nur in Mischungen mit anderen Verbindungen oder wenn die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen oder die sie enthaltenden Mischungen polymerisiert werden, Mesophasenverhalten.

[0034] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mesogenes Estradiol der Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, in der eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder P-Sp<sup>1</sup>-X- bedeutet,

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet, Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> jeweils unabhängig eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeuten, X und Y jeweils unabhängig -CO-, -CS-, -OCO-, -COO- oder eine Einfachbindung bedeuten,

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig 1,4-Phenylen, in dem auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, in dem auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl bedeuten, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan- oder Nitrogruppen oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen substituiert sein können, in denen ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können,

Z jeweils unabhängig -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH=CH-, -N=N-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeutet,

m 0, 1 oder 2 ist und

R<sup>2</sup> F, Cl, CN, NO<sub>2</sub> oder eine polare geradkettige oder verzweigte gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F, Cl und/oder CN substituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit bis zu 12 C-Atomen bedeutet.

[0035] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen mesogene Estradiole der Formel I, worin

- X eine Einfachbindung und Sp<sup>e</sup> Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,

- R<sup>2</sup> F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub> oder OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, besonders bevorzugt F, Cl, CN oder OCF<sub>3</sub> bedeutet,

- R<sup>1</sup> P-Sp<sup>1</sup>-X- bedeutet,

- P Acryl, Methacryl, Vinyl, Vinyloxy, Epoxy oder Styrol, besonders bevorzugt Acryl, Methacryl oder Vinyl bedeutet,

- Y -CO- und Sp<sup>1</sup> eine Einfachbindung oder Alkylen bis zu 12 C-Atomen bedeutet.

[0036] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens ein mesogenes Estradiol der Formel I.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein chirales lineares, cyclisches oder vernetztes anisotropes Oligomer oder Polymer, erhältlich durch Polymerisation einer oder mehrerer mesogener Estradiolverbindungen der Formel I, die eine polymerisierbare Gruppe tragen, oder flüssigkristalliner Mischungen, die solche Verbindungen enthalten, oder durch Kuppeln der Verbindungen oder Mischungen an ein Oligo- oder Polymergerüst.

[0038] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von mesogenen Estradiolen der Formel I, diese enthaltenden Mischungen oder daraus erhältlichen Polymeren in flexoelektrischen Flüssigkristallvorrichtungen.

[0039] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mesogenen Estradiolen der Formel I, diese enthaltenden Mischungen oder daraus erhältlichen Polymeren in Flüssigkristallanzeigen, wie STN-, TN-, AMD-TN-, Temperaturkompensations-, Guest-Host- oder Phasenwechselanzeigen, Anzeigen mit oberflächenstabilisierter oder polymerstabilisierter cholesterischer Textur (SSCT, PSCT), in aktiven und passiven optischen Elementen wie Polarisatoren, Kompensatoren, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographi-

schen Elementen, in Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, für dekorative und Sicherheitsanwendungen, in der nichtlinearen Optik, in der optischen Datenspeicherung oder als chirale Dotierstoffe.

[0040] Diejenigen Verbindungen der Formel I sind besonders bevorzugt, worin der Rest  $-A^1-(Z-A^2)_m-$  einen oder zwei sechsgliedrige Ringe enthält.

[0041] Bevorzugte Unterformeln für die Gruppe  $-A^1-(Z-A^2)_m-$  sind unten aufgeführt. Der Einfachheit halber bedeutet Phe in diesen Gruppen 1,4-Phenylen, Phe L bedeutet eine 1,4-Phenylengruppe, die durch 1 bis 4 Gruppen L substituiert ist, wobei L F, Cl, CN oder eine gegebenenfalls fluoriierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet, und Cyc bedeutet 1,4-Cyclohexylen. Die folgende Liste umfasst die Unterformeln II-1 bis II-9 sowie deren Spiegelbilder

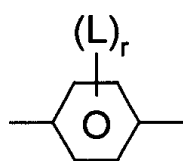
-Phe-	II-1
-Cyc-	II-2
-PheL-	II-3
-Phe-Z-Phe-	II-4
-Phe-Z-Cyc-	II-5
-Cyc-Z-Cyc-	II-6
-PheL-Z-Phe-	II-7
-PheL-Z-Cyc-	II-8
-PheL-Z-PheL-	II-9

[0042] Die Untertormeln II-1, II-2, II-3, II-4 und II-5 sind besonders bevorzugt.

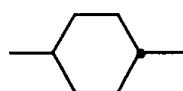
[0043] In diesen bevorzugten Gruppen hat Z die für die oben beschriebene Formel I angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeutet Z  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  oder eine Einfachbindung.

[0044] L bedeutet vorzugsweise F, Cl, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{OCF}_3$ ,  $\text{OCHF}_2$ ,  $\text{OC}_2\text{F}_5$ , insbesondere F, Cl, CN,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{COCH}_3$  und  $\text{OCF}_3$ , ganz bevorzugt F,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  und  $\text{COCH}_3$ .

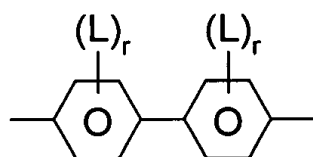
[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Gruppe  $-A^1-(Z^1-A^2)_m-$  aus den folgenden Formeln und ihren Spiegelbildern ausgewählt



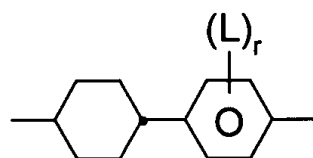
IIa



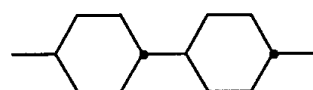
IIb



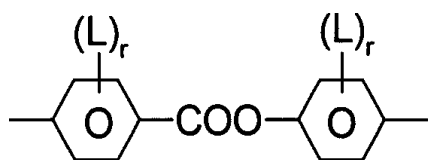
IIc



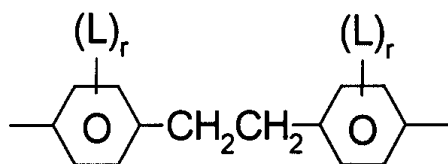
IIld



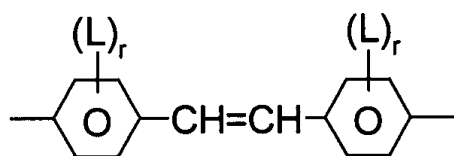
IIle



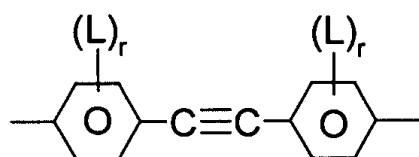
II f



II g

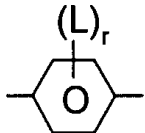


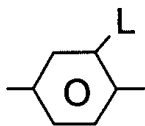
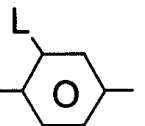
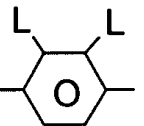
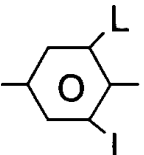
II h



II i

worin L die oben angegebene Bedeutung hat und r 0, 1 oder 2 ist.

Die Gruppe  bedeutet in diesen bevorzugten Formeln ganz

bevorzugt , , oder , weiterhin ,

[0046] wobei L jeweils unabhängig eine der oben angegebenen Bedeutungen hat.

[0047] Besonders bevorzugt sind die Unterformeln IIa bis IIe, insbesondere die Unterformeln IIa und IIb.

[0048] R<sup>1</sup> bedeutet vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl mit 1 bis 12 C-Atomen.

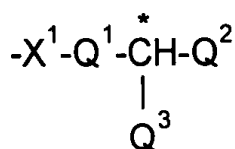
[0049] Bedeutet R<sup>1</sup> in Formel I einen Alkyl- oder Alkoxyrest, d. h. wobei die CH<sub>2</sub>-Endgruppe durch -O- ersetzt ist, kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z. B. für Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

[0050] Oxaalkyl, d. h. wobei eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- ersetzt ist, steht vorzugsweise z. B. für geradkettiges 2-Oxapropyl (=Methoxymethyl), 2- (=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

[0051] Der Ausdruck Alkenyl in der Bedeutung R<sup>1</sup> umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 8 C-Atomen. Geradkettige Alkenylgruppen sind bevorzugt. Weitere bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl.

[0052] Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl und 6-Heptenyl. Alkenylgruppen mit bis zu 5 C-Atomen sind besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 3E-Butenyl und 3E-Pentenyl, insbesondere Vinyl und 3E-Butenyl.

[0053] In den Verbindungen der Formel I kann R<sup>1</sup> eine achirale oder eine chirale Gruppe bedeuten. Im Falle einer chiralen Gruppe sind diese vorzugsweise entsprechend der folgenden Formel III ausgewählt:



III

worin

X<sup>1</sup> -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Q<sup>1</sup> eine Alkyl- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet,

Q<sup>2</sup> eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen oder CN substituiert sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -O-, -S-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO- oder -CO-S- so ersetzt sein können, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

Q<sup>3</sup> Halogen, eine Cyangruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die von Q<sup>2</sup> verschieden ist.

[0054] Bevorzugte chirale Gruppen R<sup>1</sup> sind zum Beispiel 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorocetyloxy, 2-Fluorodecylloxy.

[0055] Zusätzlich können Verbindungen der Formel I mit einer achiralen verzweigten Gruppe R<sup>1</sup> gelegentlich von Bedeutung sein, da sie beispielsweise die Kristallisationsneigung verringern. Derartige verzweigte Gruppen enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Als achirale verzweigte Gruppen sind Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl), Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

[0056] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R<sup>1</sup> P-Sp<sup>1</sup>-X bedeutet.

[0057] Weiter bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, die ein starkes Dipolmoment aufweisen, insbesondere Verbindungen, die mindestens einen polaren Substituenten L wie oben definiert tragen, und Verbindungen, worin R<sup>2</sup> eine polare Gruppe bedeutet, da diese Verbindungen Flexoelektrizität aufweisen können und in einem elektrischen Feld schaltbar sind.

[0058] R<sup>2</sup> in Formel I bedeutet daher vorzugsweise F, Cl, CN, NO<sub>2</sub> oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen, die ein- oder mehrfach durch F, Cl oder CN, vorzugsweise durch F substituiert ist. Fluoriertes Alkyl ist vorzugsweise Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 3 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atom durch F substituiert sind. Besonders bevorzugt ist R<sup>2</sup> aus F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, insbesondere aus F, Cl, CN und OCF<sub>3</sub> ausgewählt.

[0059] X und Y bedeuten vorzugsweise -CO- oder eine Einfachbindung. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin X eine Einfachbindung und Y -CO- bedeutet.

[0060] Für den Fall, dass sowohl X als auch Sp<sup>1</sup> bzw. sowohl Y als auch Sp<sup>e</sup> eine Einfachbindung bedeuten, wird damit angegeben, dass der Rest -X-Sp<sup>1</sup>- bzw. -Y-Sp<sup>2</sup>- insgesamt eine Einfachbindung bedeutet.

[0061] P in Formel I bedeutet vorzugsweise eine Vinyl-, eine Vinyloxy-, eine Acrylat-, eine Methacrylat-, eine Epoxy- oder eine Styrolgruppe, besonders bevorzugt eine Vinyl-, Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

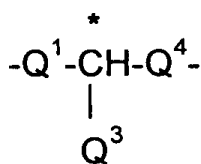
[0062] Was die Spacergruppen Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> in Formel I betrifft, so lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Spacergruppen Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> sind vorzugsweise lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, in denen zusätzlich eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können.

[0063] Typische Spacergruppen sind beispielsweise -(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>r</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, wobei o eine ganze Zahl von 2 bis 12 und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0064] Bevorzugte Spacergruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

[0065] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße chirale Verbindungen der Formel I, in der Sp<sup>1</sup> und/oder Sp<sup>2</sup> Alkyl oder Alkoxy mit 2 bis 6 C-Atomen bedeuten. Geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppen sind besonders bevorzugt.

[0066] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die chiralen Verbindungen der Formel I mindestens eine Spacergruppe Sp<sup>1</sup> oder Sp<sup>2</sup>, die eine chirale Gruppe der Formel IV darstellt:



IV

worin

Q<sup>1</sup> und Q<sup>3</sup> die in Formel III angegebenen Bedeutungen haben und

Q<sup>4</sup> eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q<sup>1</sup> verschieden ist.

[0067] Die beiden Spacergruppen Sp in den Verbindungen der Formel I können gleich oder verschieden sein.

[0068] Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich nach oder in Analogie zu Verfahren synthetisieren, die an sich bekannt und in Standardwerken der organischen Chemie, wie zum Beispiel Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind. Einige spezifische Herstellungsverfahren sind den Beispielen zu entnehmen.

[0069] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

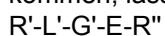
[0070] Für die Verwendung in flexoelektrischen Vorrichtungen enthält die erfindungsgemäße flüssigkristalline Mischung vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 10 bis 75 Gew.-%, ganz bevorzugt 35 bis 70 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

[0071] Die erfindungsgemäße flüssigkristalline Mischung enthält vorzugsweise 1 bis 4, ganz bevorzugt 1 oder 2 Verbindungen der Formel I.

[0072] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die flüssigkristalline Mischung aus 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 15 Verbindungen, von denen mindestens eine eine Verbindung der Formel I ist. Die weiteren Verbindungen sind vorzugsweise niedermolekulare flüssigkristalline Verbindungen, die aus nematischen oder nematogenen Substanzen ausgewählt sind, beispielsweise aus den bekannten Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexancarbonsäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoesäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexylphenylester der Benzoesäure, der Cyclohexancarbonsäure 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-phenylcyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane, substituierten Zimtsäuren und weiteren Klassen von nematischen oder nematogenen Substanzen. Die 1,4-Phenylgruppen in diesen Verbindungen können auch seitenständig ein- oder zweifach fluoriert sein.

[0073] Die flüssigkristalline Mischung dieser bevorzugten Ausführungsform basiert auf derartigen achiralen Verbindungen.

[0074] Die wichtigsten Verbindungen, die als Komponenten dieser flüssigkristallinen Mischungen in Frage kommen, lassen sich durch die folgende Formel



darstellen, worin L' und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen zweiwertigen Rest aus der Gruppe, die durch -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -B-Phe- und -B-Cyc- und deren Spiegelbilder gebildet wird, bedeuten, wobei Phe unsubstituiertes oder fluorsubstituiertes 1,4-Phenyl, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen, Pyr Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und B 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeutet.

[0075] G' ist in diesen Verbindungen aus den folgenden zweiwertigen Gruppen ausgewählt: -CH=CH-, -N(O)N-, -CH=CY-, -CH=N(O)-, -C≡C-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CO-O-, -CH<sub>2</sub>-O-, -CO-S-, -CH<sub>2</sub>-S-, -CH=N-, -COO-Phe-COO- oder eine Einfachbindung, wobei Y Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN bedeutet.

[0076] R' und R'' 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 alternativ bedeutet eins von R' und R'' F, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, Cl, NCS oder CN.

[0077] In den meisten dieser Verbindungen bedeuten R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit verschiedener Kettenlänge, worin die Summe der C-Atome in nematischen Medien im Allgemeinen zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen 2 und 7 liegt.

[0078] 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 auch von an sich bekannten, hier jedoch nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

[0079] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I als chirale Dotierstoffe für Flüssigkristallmischungen und eine Flüssigkristallmischung enthaltend einen oder mehrere chirale Dotierstoffe, die aus der Formel I ausgewählt sind. Nach dieser bevorzugten Ausführungsform enthält eine Flüssigkristallmischung vorzugsweise 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 8 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

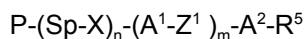
[0080] Für Anwendungen in Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen enthält die flüssigkristalline Mischung nach dieser bevorzugten Ausführungsform vorzugsweise eine chirale Komponente, die 1 bis 4, ganz bevorzugt 1 oder 2 Verbindungen der Formel I enthält.

[0081] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine polymerisierbare mesogene Mischung enthaltend mindestens zwei polymerisierbare Verbindungen, von denen mindestens eine eine Verbindung der Formel I mit einer polymerisierbaren Gruppe P ist.

[0082] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein chirales lineares, cyclisches oder vernetztes anisotropes Oligomer oder Polymer, erhältlich durch Polymerisation einer oder mehrerer mesogener Esteradiolverbindungen der Formel I, die eine polymerisierbare Gruppe P tragen, oder einer flüssigkristallinen Mischung, die solche Verbindungen enthält, oder durch Kuppeln der Verbindungen oder Mischungen an ein Oligo- oder Polymergerüst.

[0083] Weitere polymerisierbare mesogene Verbindungen, die sich zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Comonomere zur Herstellung anisotroper Polymere verwenden lassen, werden beispielsweise in WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195 04 224; WO 95/22586 oder WO 97/00600 offenbart. Die in diesen Schriften offenbarten Verbindungen sind jedoch ausschließlich als Beispiele zu betrachten, die den Umfang dieser Erfindung nicht einschränken.

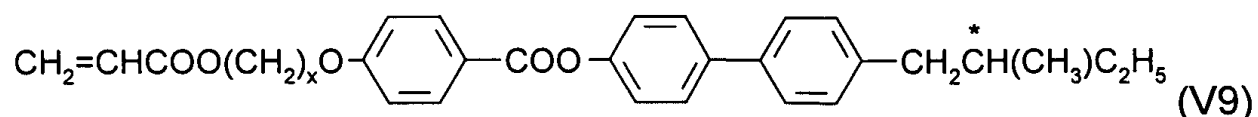
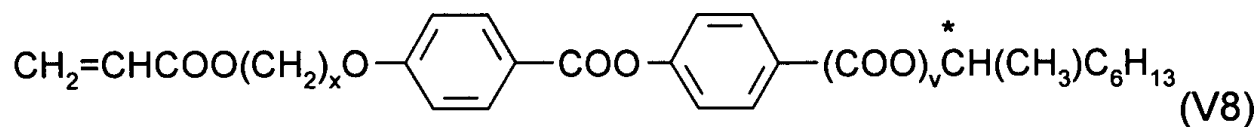
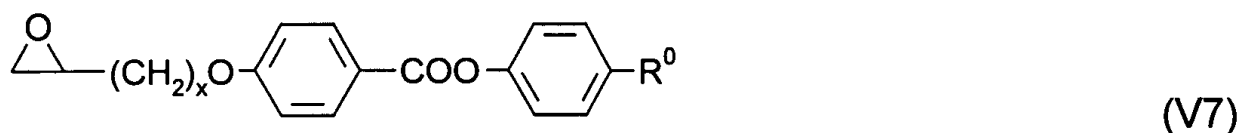
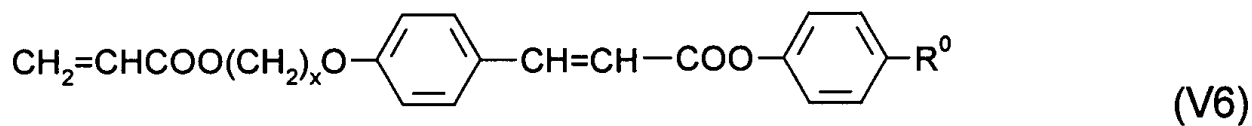
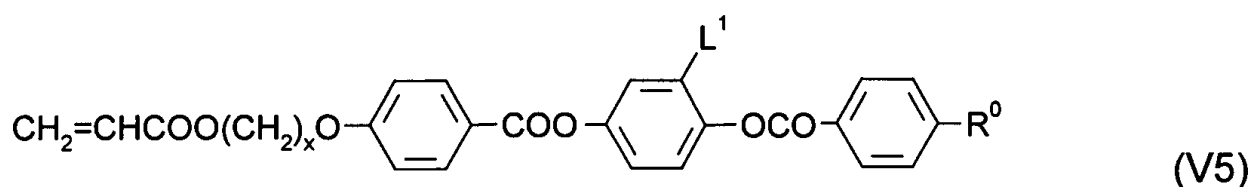
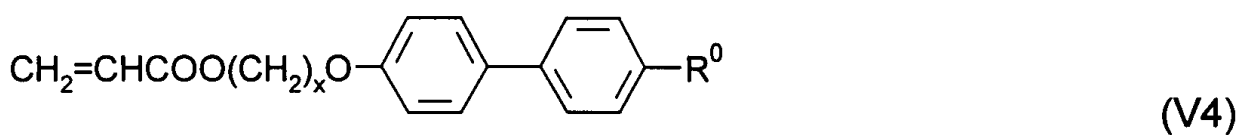
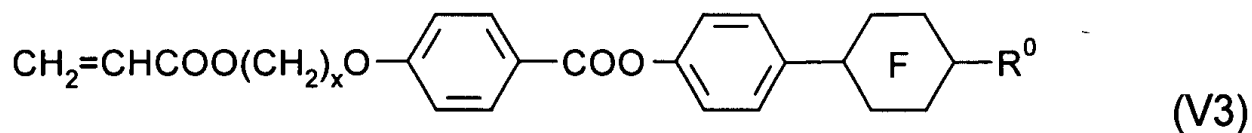
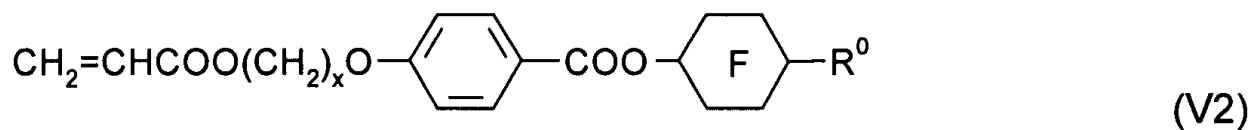
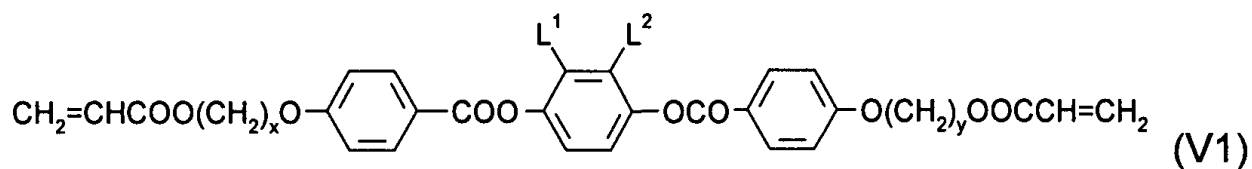
[0084] Die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen, die zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen als Comonomere verwendet werden, sind ausgewählt vorzugsweise aus der Formel V

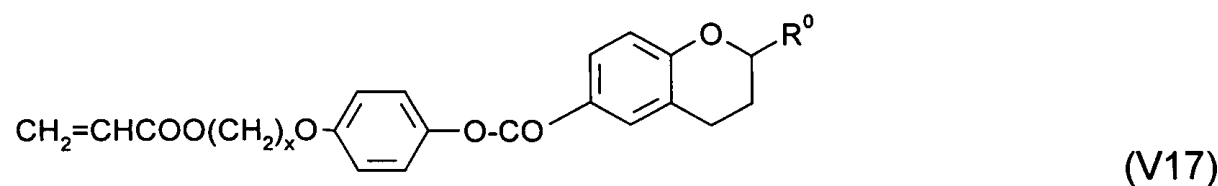
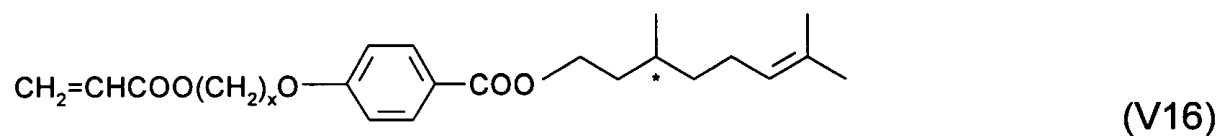
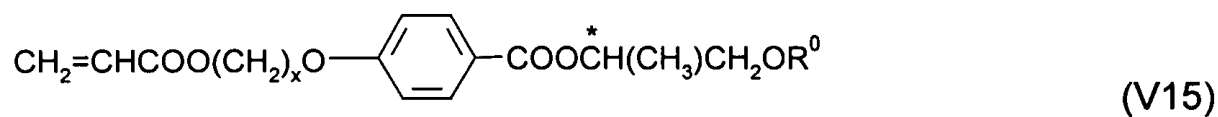
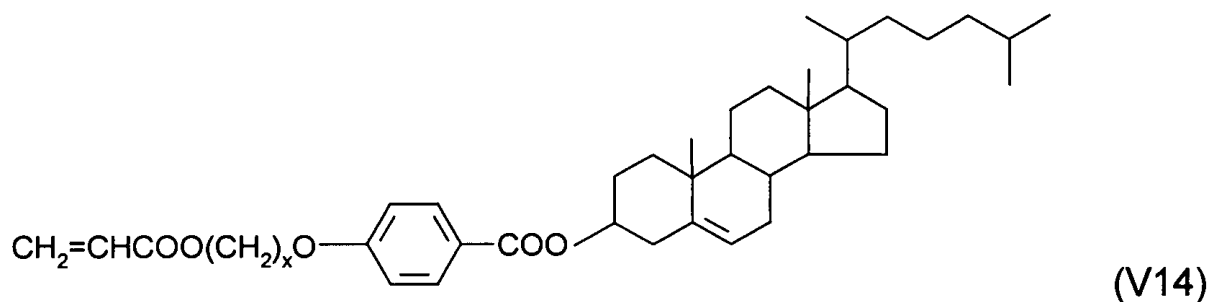
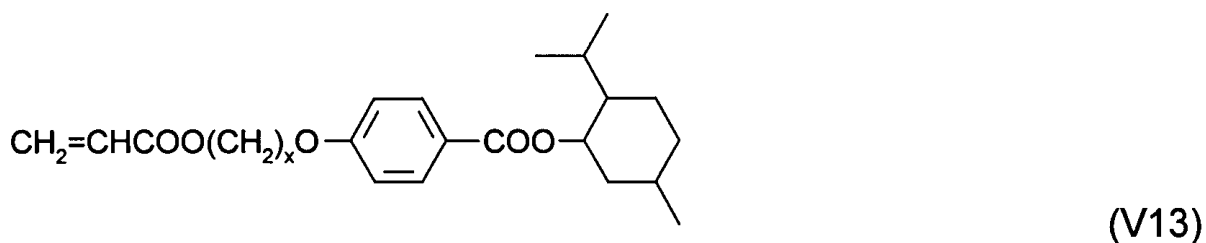
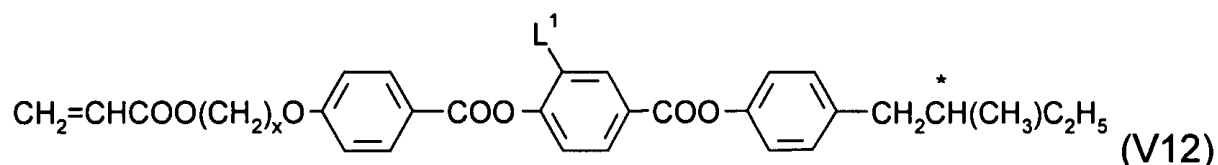
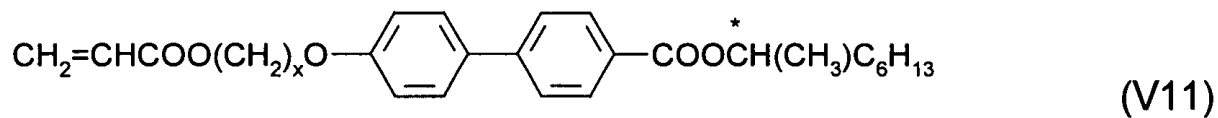
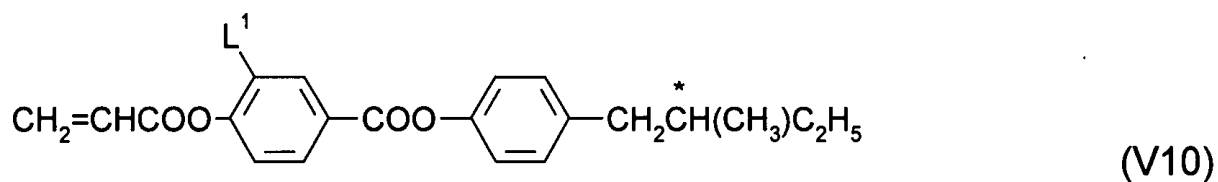


V

worin P, Sp, X, n, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die Bedeutung der Formel I haben, m 0, 1 oder 2 ist, Z<sup>1</sup> eine der Bedeutungen von Z in Formel I und R<sup>5</sup> eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> in Formel I hat.

[0085] Typische Beispiele derartiger polymerisierbarer mesogener Verbindungen sind in der folgenden Liste von Verbindungen angegeben, die jedoch nur als illustrativ zu betrachten ist und die vorliegende Erfindung in keiner Weise einschränken, sondern vielmehr erklären soll:





In diesen Verbindungen sind x und y jeweils unabhängig 1 bis 12, F bedeutet eine 1,4-Phenyl- oder 1,4-Cyclohexylengruppe, R<sup>0</sup> bedeutet Halogen, Cyan oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen und L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> bedeuten jeweils unabhängig N, F, Cl, CN oder eine gegebenenfalls

halogenierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen.

[0086] Die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen der Formel V lassen sich nach Verfahren herstellen, die an sich bekannt und in Standardwerken der organischen Chemie, wie zum Beispiel Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind. Weitere Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise den oben genannten WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195 04 224; WO 95/22586 und WO 97/00600 zu entnehmen.

[0087] Die polymerisierbaren mesogenen Comonomere der Formel V können mono- oder bifunktionell sein, d. h. sie können eine oder zwei polymerisierbare funktionelle Gruppen enthalten.

[0088] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die polymerisierbare mesogene Mischung mindestens eine Verbindung der Formel I zusammen mit einer oder mehreren monofunktionellen Verbindungen der Formel V.

[0089] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare mesogene Mischung mindestens eine Verbindung der Formel I und mindestens eine bifunktionelle Verbindung der Formel V.

[0090] Zusätzlich zu den chiralen polymerisierbaren Verbindungen der Formel I kann die polymerisierbare Mischung auch eine oder mehrere nicht polymerisierbare chirale Verbindungen enthalten, die mesogen oder nicht mesogen sein können. Für diesen Zweck lassen sich beispielsweise im Handel erhältliche Dotierstoffe, wie z. B. R 811 oder R 1011 (von Merck KGaA, Deutschland) verwenden.

[0091] Diejenigen polymerisierbaren mesogenen Mischungen sind bevorzugt, die 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Verbindungen der Formel I enthalten.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die polymerisierbare mesogene Mischung 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I.

[0093] Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Zusammensetzungen können zusätzlich eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten, wie zum Beispiel Katalysatoren, Sensibilisierern, Stabilisatoren, coreagierende Monomere oder oberflächenaktive Verbindungen, enthalten.

[0094] Um die Vernetzung der Polymere zu erhöhen, ist es auch möglich, alternativ oder zusätzlich zu den multifunktionellen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen bis zu 20% einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen zu der polymerisierbaren Zusammensetzung hinzuzugeben.

[0095] Typische Beispiele difunktioneller nicht mesogener Monomere sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen. Typische Beispiele nicht mesogener Monomere mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylpropantrimethacrylat oder Pentaerythritetraacrylat.

[0096] Flüssigkristalline Polymere sind aus den erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen und Zusammensetzungen z. B. durch Lösungspolymerisation oder durch In-situ-Polymerisation erhältlich.

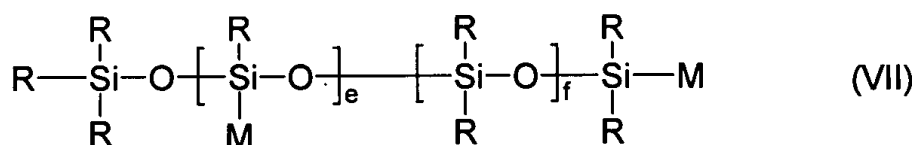
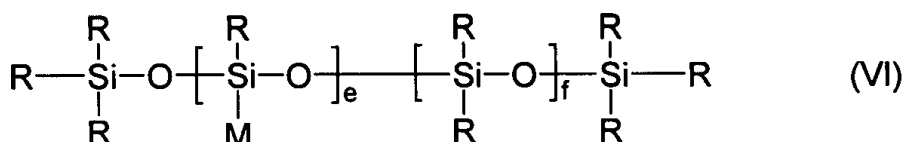
[0097] Lösungspolymerisation kann beispielsweise in einem Lösungsmittel wie Dichlormethan, Tetrahydrofuran oder Toluol mit AIBN als Initiator unter 24-stündigem Erhitzen auf 30 bis 60°C durchgeführt werden.

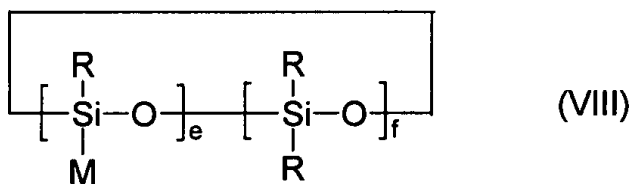
[0098] Die In-situ-Polymerisation polymerisierbarer flüssigkristalliner Verbindungen ist ausführlich durch D. J. Broer et al., Makromol. Chem. 190, 2255ff. und 3202ff. (1989) beschrieben.

[0099] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden erfindungsgemäße Oligo- und Polymere hergestellt, indem man eine oder mehrere Verbindungen der Formel I mit einer polymerisierbaren Gruppe P an ein Oligo- oder Polymergerüst koppelt.

[0100] Beispielsweise kann man Verbindungen der Formel I, worin P einen Rest mit einer endständigen CH<sub>2</sub>=CH-Gruppe (Vinylgruppe) bedeutet, mit linearen, vernetzten oder cyclischen Oligo- oder Polysiloxanen mit einer oder mehreren Si-H-Bindungen in Gegenwart eines Katalysators umsetzen, wodurch die CH<sub>2</sub>=CH-Gruppe an die Si-H-Bindung des Siloxans addiert wird. Die Herstellung flüssigkristalliner Siloxane ist z. B. in EP 0 029 162, EP 0 060 335, EP 0 066 137 oder EP 0 358 208 beschrieben, deren Offenlegung durch Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen ist.

[0101] Besonders bevorzugt sind Oligo- oder Polysiloxane der folgenden Formeln





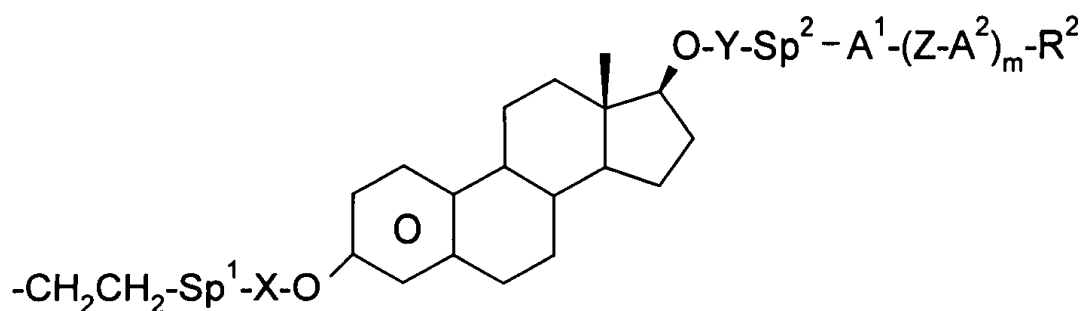
worin

R jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen, Cyan- oder Nitrogruppen substituiert sein kann,

e eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

f eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, und

**M**



bedeutet, wobei  $\text{Sp}^1$ ,  $\text{Sp}^2$ , X, Y,  $-\text{A}^1-(\text{Z}-\text{A}^2)_m-$  und  $\text{R}^2$  eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0102] R bedeutet vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl mit 1 bis 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt hat R eine der oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen von  $\text{R}^1$ .

[0103] Besonders bevorzugt sind lineare Siloxane der Formel (VI), insbesondere diejenigen, worin  $e + f$  5 bis 60 ist, ganz bevorzugt diejenigen, worin  $f$  0 ist.

[0104] Weiter bevorzugt sind cyclische Siloxane der Formel (VIII), insbesondere diejenigen, worin  $e + f$  1 bis 10 ist, ganz bevorzugt diejenigen, worin  $f$  0 ist.

[0105] Die erfindungsgemäßen Verbindungen, polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischungen Zusammensetzungen und eignen sich insbesondere zur Herstellung anisotroper Polymerfolien, wie cholesterischer Polymerfolien, mit uniformer Molekülorientierung.

[0106] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine anisotrope Polymerfolie mit einer orientierten flüssigkristallinen Phase, die aus einer polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischung enthaltend mindestens eine polymerisierbare erfindungsgemäße Verbindung der Formel I oder aus einem erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymer erhältlich ist.

[0107] Zur Herstellung einer anisotropen Polymerfolie mit uniformer Orientierung wird vorzugsweise eine Schicht einer erfindungsgemäßen polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischung auf ein Substrat aufgetragen, ausgerichtet und in situ durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung polymerisiert. Ausrichten und Härten werden vorzugsweise in der Flüssigkristallphase der Mischung durchgeführt.

[0108] Unter aktinischer Strahlung wird Bestrahlung mit Licht, wie UV-Licht, IR-Licht oder sichtbarem Licht, Bestrahlung mit Röntgen- oder Gammastrahlen oder Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen, wie Ionen oder Elektronen, verstanden. Als Quelle für aktinische Strahlung lässt sich z. B. eine einzelne UV-Lampe oder ein Satz von UV-Lampen verwenden. Eine weitere mögliche Quelle für aktinische Strahlung ist ein Laser, wie z. B. ein UV-Laser, ein IR-Laser oder ein sichtbarer Laser.

[0109] Beim Polymerisieren mit UV-Licht kann man beispielsweise einen Photoinitiator verwenden, der unter UV-Bestrahlung zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisationsreaktion starten.

[0110] Ebenso ist es möglich, beim Härten reaktiver Mesogene mit z. B. reaktiven Vinyl- und Epoxidgruppen einen kationischen Photoinitiator zu verwenden, der statt mit freien Radikalen mit Kationen photohärtet.

[0111] 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.

[0112] Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 8 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% eines Photoinitiators, besonders bevorzugt eines UV-Photoinitiators.

[0113] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation der Mischung unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

[0114] Als Substrat lässt sich beispielsweise eine Glas- oder Quarzplatte sowie eine Kunststoffolie verwenden. Es ist auch möglich, vor, während und/oder nach der Polymerisation ein zweites Substrat auf die aufgetragene Mischung zu legen. Die Substrate können nach der Polymerisation gegebenenfalls entfernt werden. Verwendet man beim Härten mit aktinischer Strahlung zwei Substrate, so muss mindestens ein Substrat für die für die Polymerisation verwendete aktinische Strahlung durchlässig sein.

[0115] Vorzugsweise ist mindestens ein Substrat ein Kunststoffsubstrat, wie beispielsweise eine Folie aus Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET), aus Polyvinylalkohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC), besonders bevorzugt eine PET- oder eine TAC-Folie. Als doppelbrechendes Substrat kann man beispielsweise eine uniaxial verstreckte Kunststoffolie verwenden. PET-Folien sind z. B. unter dem Handelsnamen Melinex von ICI Corp. im Handel erhältlich.

[0116] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trägt man die erfindungsgemäße polymerisierbare Mischung als dünne Schicht auf ein Substrat oder zwischen Substraten auf und richtet sie in ihrer Flüssigkristallphase aus, um eine uniforme Orientierung zu erhalten.

[0117] Eine uniforme Orientierung erreicht man beispielsweise durch Scheren der Mischung, z. B. mit einer Rakel. Es ist auch möglich, eine Orientierungsschicht, z. B. eine Schicht aus geriebenem Polyimid oder gesputtertem  $\text{SiO}_x$ , auf mindestens eines der Substrate aufzubringen. In einigen Fällen orientieren die Mischungen sich spontan auf dem Substrat, oder eine gute Ausrichtung wird bereits durch das schichtförmige Auftragen der Mischung erreicht.

[0118] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein zweites Substrat auf das schichtförmig aufgetragene Material aufgelegt. In diesem Falle reicht die Scherbeanspruchung, die durch das Zusammenbringen der beiden Substrate erzeugt wird, für eine gute Ausrichtung aus.

[0119] Es ist auch möglich, ein elektrisches oder magnetisches Feld anzulegen, um die schichtförmig aufgetragene Mischung auszurichten.

[0120] Alternativ ist eine erfindungsgemäße anisotrope Polymerfolie mit uniformer Orientierung erhältlich, indem man eine Schicht eines erfindungsgemäßen Oligo- oder Polymers auf ein Substrat aufträgt, die aufgetragene Schicht ausrichtet und das Oligo- oder Polymer gegebenenfalls vernetzt, wobei alle diese Schritte nach Verfahren durchgeführt werden können, die dem Fachmann bekannt sind. Zu diesem Zweck werden vorzugsweise die oben beschriebenen Materialien und Auftrags-, Ausrichtungs- und Härtingsverfahren verwendet.

[0121] Die mesogenen Estradiole der Formel I, sie enthaltende Mischungen oder daraus erhältliche Polymere lassen sich in Flüssigkristallanzeigen, wie STN-, TN-, AMD-TN-, Temperaturkompensations-, Guest-Host- oder Phasenwechselanzeigen, Anzeigen mit oberflächenstabilisierter oder polymerstabilisierter cholesterischer Textur (SSCT, PSCT), insbesondere in flexoelektrischen Vorrichtungen, in aktiven und passiven optischen Elementen wie Polarisatoren, Kompensatoren, Orientierungsschichten, Farbfiltern oder holographischen Elementen, in Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, für dekorative und Sicherheitsanwendungen, in der nichtlinearen Optik, in der optischen Datenspeicherung oder als chirale Dotierstoffe verwenden.

[0122] Die Verbindungen der Formel I, und die daraus erhältlichen Mischungen und Oligo- und Polymere eignen sich insbesondere für flexoelektrische Flüssigkristallvorrichtungen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine flexoelektrische Vorrichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, oder enthaltend eine Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, oder enthaltend ein Oligomer oder Polymer, das aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I erhalten wurde.

[0123] Die erfindungsgemäßen mesogenen Estradiole der Formel I und die daraus erhaltenen Mischungen und Polymere lassen sich in ihrer cholesterischen Phase nach dem Fachmann bekannten Verfahren wie Oberflächenbehandlung oder elektrische Felder in verschiedene Orientierungszustände ausrichten. Beispielsweise lassen sie sich in den planaren (Grandjean-)Zustand, in den fokal-konischen Zustand oder in den homöotropen Zustand ausrichten. Erfindungsgemäße mesogene Estradiole der Formel I enthaltend polare Gruppen mit einem starken Dipolmoment können außerdem flexoelektrischem Schalten unterworfen und dementsprechend in elektrooptischen Schaltern oder Flüssigkristallanzeigen verwendet werden.

[0124] Schalten zwischen verschiedenen Orientierungszuständen nach einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird unten im Einzelnen beispielhaft für eine Probe einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I beschrieben.

[0125] Nach dieser bevorzugten Ausführungsform wird die Probe in eine Zelle eingebracht, die zwei planparallele Glasplatte enthält, die mit Elektrodenschichten, z. B. ITO-Schichten beschichtet sind, und wird in ihrer cholesterischen Phase in einen planaren Zustand ausgerichtet, in dem die Achse der cholesterischen Helix senkrecht zu den Zellwänden orientiert ist. Dieser Zustand wird auch als Grandjean-Zustand bezeichnet und die Textur der Probe, die z. B. unter einem Polarisationsmikroskop zu erkennen ist, als Grandjean-Textur. Planare Ausrichtung lässt sich z. B. durch Oberflächenbehandlung der Zellwände, beispielsweise durch Reiben und/oder Beschichten mit einer Orientierungsschicht wie Polyimid erreichen.

[0126] Ein Grandjean-Zustand mit hochwertiger Ausrichtung und nur wenigen Defekten lässt sich auch errei-

chen, indem man die Probe zur isotropen Phase erhitzt, anschließend bei einer Temperatur nahe dem chiralen nematisch-isotropen Phasenübergang zur chiralen nematischen Phase abkühlt und die Zelle reibt.

[0127] Im planaren Zustand zeigt die Probe Selektivreflexion des einfallenden Lichtes, wobei die zentrale Reflexionswellenlänge von der Ganghöhe der Helix und dem mittleren Brechungskoeffizienten des Materials abhängt.

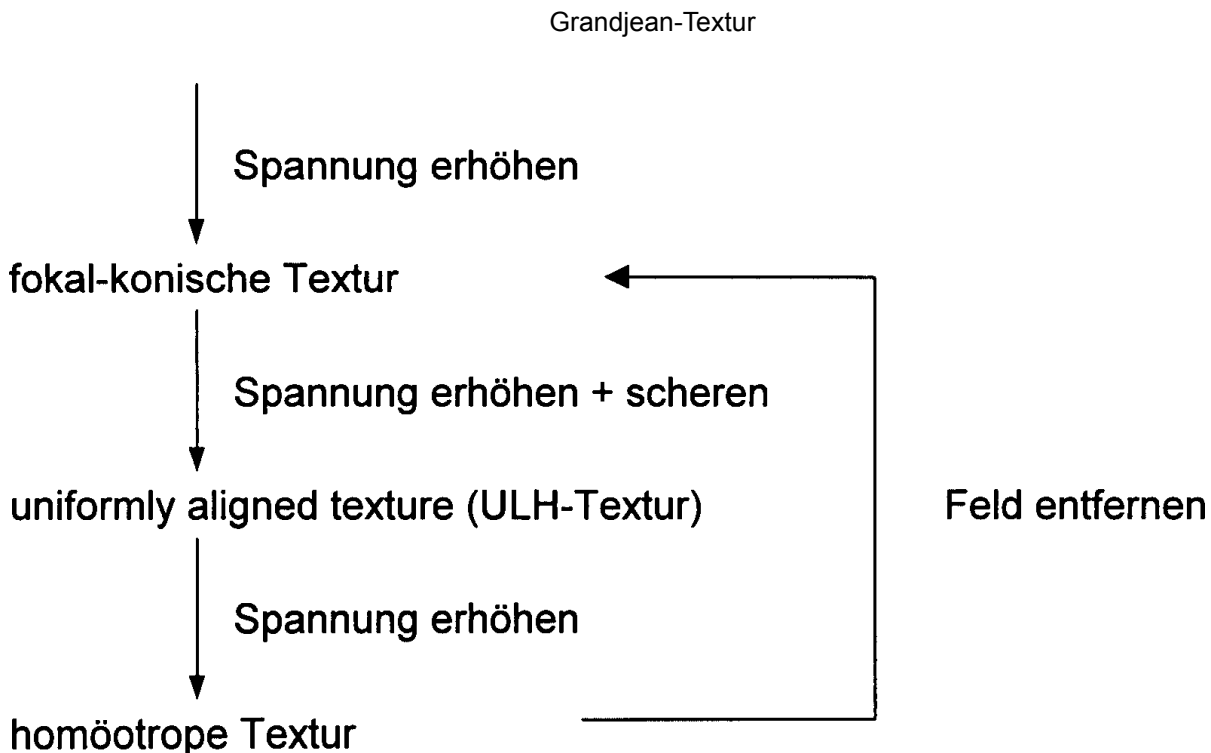
[0128] Wenn an die Elektroden ein elektrisches Feld, zum Beispiel mit einer Frequenz von 10 Hz bis 1 kHz und einer Amplitude von bis zu  $12 V_{rms}/\mu m$ , angelegt wird, wird die Probe in einen homöotropen Zustand geschaltet, in dem die Helix abgewickelt wird und die Moleküle parallel zum Feld, d. h. senkrecht zur Elektrodenenebene orientiert werden. Im homöotropen Zustand ist die Probe bei Betrachtung in normalem Tageslicht durchlässig und erscheint zwischen gekreuzten Polarisatoren schwarz.

[0129] Bei Reduzierung oder Entfernung des elektrischen Feldes im homöotropen Zustand nimmt die Probe eine fokal-konische Textur an, in der die Moleküle eine schraubenförmig verdrillte Struktur aufweisen, in der Helixachse senkrecht zum Feld, d. h. parallel zur Elektrodenenebene ausgerichtet ist. Ein fokal-konischer Zustand lässt sich auch erreichen, indem man nur ein schwaches elektrisches Feld an eine Probe in planarem Zustand anlegt. Im fokal-konischen Zustand streut die Probe bei Betrachtung in normalem Tageslicht und erscheint zwischen gekreuzten Polarisatoren hell.

[0130] Eine Probe einer erfindungsgemäßen Verbindung weist in den verschiedenen Orientierungszuständen verschiedene Lichtdurchlässigkeiten auf. Der jeweilige Orientierungszustand sowie die Qualität der Ausrichtung lassen sich daher steuern, indem man die Lichtdurchlässigkeit der Probe in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes misst. Dadurch ist es auch möglich, die elektrische Feldstärke zu festzulegen, die zum Erreichen bestimmter Orientierungszustände und Übergänge zwischen diesen verschiedenen Zuständen erforderlich ist.

[0131] In einer Probe einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I besteht der oben beschriebene fokal-konische Zustand aus vielen ungeordneten doppelbrechenden Kleindomänen. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes, das größer ist als das Feld für die Kernbildung der fokal-konischen Textur, vorzugsweise mit zusätzlichem Scheren der Zelle, erreicht man eine uniform ausgerichtete Textur, bei der die Helixachse in großen, gut ausgerichteten Bereichen parallel zur Elektrodenenebene liegt. Nach der Literatur über chirale nematische Materialien nach dem Stand der Technik, wie P. Rudquist et al., *Liq. Cryst.* 23 (4), 503 (1997), wird diese Textur auch als ULH-(uniformly-lying helix-)Textur bezeichnet. Diese Textur ist notwendig, um die flexoelektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindung zu charakterisieren.

[0132] Die Texturfolge, die man typisch bei einer Probe einer erfindungsgemäßen Verbindung der Formel I auf einem geriebenen Polyimidsubstrat bei zu- oder abnehmendem elektrischen Feld beobachtet, ist unten angegeben:



[0133] Beginnend mit der ULH-Textur können erfindungsgemäße flexoelektrische Verbindungen, Mischungen und Polymere flexoelektrischem Schalten unterworfen werden, indem man ein elektrisches Feld anlegt.

Dies verursacht Verzerrung der optischen Achse des Materials, wie in **Fig. 1** gezeigt, was zu einer Änderung der Durchlässigkeit führt, wenn das Material zwischen gekreuzte Polarisatoren gebracht wird. Flexoelektrisches Schalten der erfindungsgemäßen Materialien ist in der Einleitung oben und in den Beispielen im Einzelnen weiter beschrieben.

[0134] Die ULH-Textur lässt sich auch ausgehend von der fokal-konischen Textur erhalten, indem man ein elektrisches Feld mit einer hohen Frequenz von z. B. 10 kHz an die Probe anlegt, während man langsam aus der isotropen Phase in die cholesterische Phase abkühlt und die Zelle schert. Die Feldfrequenz kann für verschiedene Verbindungen unterschiedlich sein.

[0135] Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die vorliegende Erfindung auf der Grundlage der obigen Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die folgenden Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibend und keineswegs als den Rest der Offenbarung in irgendeiner Weise limitierend aufzufassen.

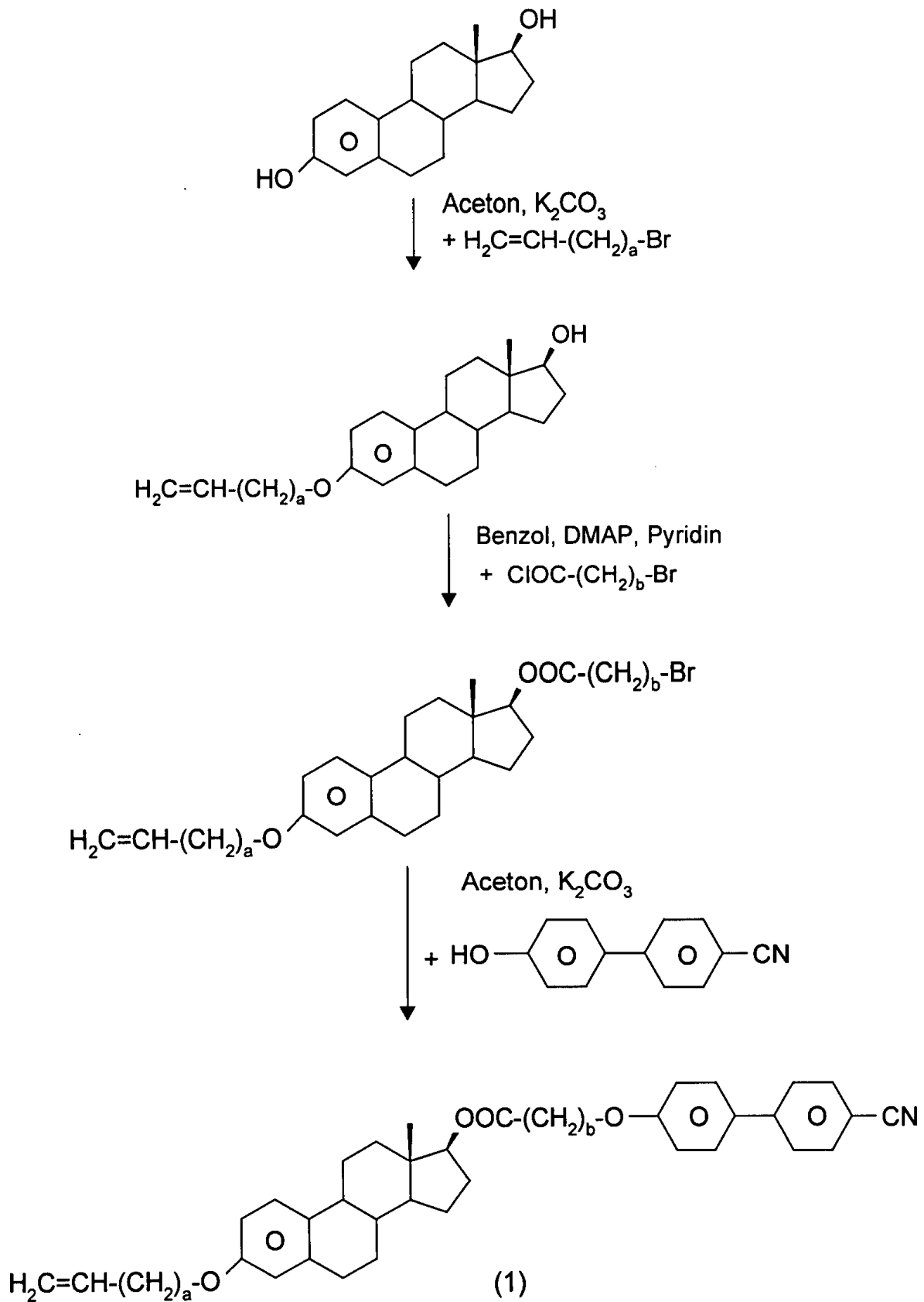
[0136] Vorstehend und in den folgenden Beispielen sind alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile und -prozent, wenn nicht anders angegeben.

[0137] Die folgenden Abkürzungen werden verwendet, um das flüssigkristalline Phasenverhalten der Verbindungen darzustellen: G = glasig; K = kristallin; N = nematisch;  $S_A$  = smektisch A;  $S_{A^*}$  = smektische A-Phase einer chiralen Verbindung;  $S_C$  = chiral smektisch C; Ch = cholesterisch; LC = nicht identifizierte Flüssigkristallphase; I = isotrop. Die Zahlen zwischen diesen Symbolen stellen die Phasenübergangstemperaturen in Grad Celsius dar.

[0138] Des Weiteren ist  $\Delta n$  die Doppelbrechung bei 589 nm und 20°C und  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie bei 20°C.

#### Beispiel 1

[0139] Die Verbindungen der Formel (1) wurden nach dem folgenden Reaktionsschema hergestellt



[0140] Die Eigenschaften der Verbindungen der Formel (1) sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 – Eigenschaften der Verbindungen der Formel (1)

Nr.	a	b	FK-Phasenverhalten	Ganghöhe <sup>3)</sup> [nm] (T-T <sub>C</sub> [°C])
1a	3	10	K 71 Ch 87 I <sup>1)</sup>	210 (-5)
1b	9	10	K 42 Ch 82 I <sup>1)</sup>	286 (-10)
1c	3	4	K 91 Ch 105 I <sup>1)</sup>	320 (-4)
1d	9	4	K 68 Ch 95 I <sup>1)</sup>	595 (-5)
1e	4	10	K 55 Ch 81 I <sup>2)</sup>	196 (-20)
1f	4	4	K 61 Ch 96 I <sup>1)</sup>	312 (-5)
1g	4	5	K 65 I <sup>1)</sup>	-
1h	3	5	K 105 (Ch 83) I <sup>1)</sup>	< 200
1i	3	7	K 112 (Ch 84) I <sup>2)</sup>	< 200

<sup>1)</sup> durch DSC-Messung erhalten

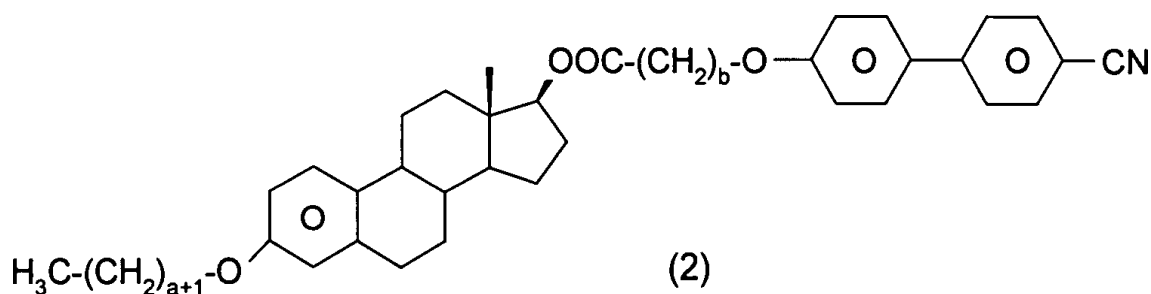
<sup>2)</sup> mikroskopisch erhalten

<sup>3)</sup> Ganghöhe der cholesterischen Helix, mit dem Cano-Keilverfahren gemessen, die Zahlen in Klammern geben die reduzierte Temperatur T - T<sub>C</sub> in °C an (T<sub>C</sub> = Klärpunkt, T = Messtemperatur)

[0141] Fig. 2 stellt die maximale selektiv reflektierte Wellenlänge der Verbindungen 1a, 1b, 1c, 1d und 1f gegen die reduzierte Temperatur T - T<sub>C</sub> dar.

#### Beispiel 2

[0142] Man erhielt die Verbindungen der Formel (2) durch Hydrierung der entsprechenden Verbindungen der Formel (1) nach bekannten Verfahren.



[0143] Die Eigenschaften der Verbindungen der Formel (2) sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2 – Eigenschaften der Verbindungen der Formel (2)

Nr.	a	b	FK-Phasenverhalten <sup>2)</sup>	Ganghöhe <sup>3)</sup> [nm] (T-T <sub>C</sub> [°C])
2a	3	10	K 48 Ch 86 I	247 (-5)
2b	9	10	K 40 Ch 85 I	239 (-5)
2c	3	4	K 76 Ch 103 I	390 (-5)
2d	9	4	K 77 S <sub>A</sub> 91 Ch 98 I	648 (-4)
2e	4	10	K 45 Ch 91 I	234 (-30)

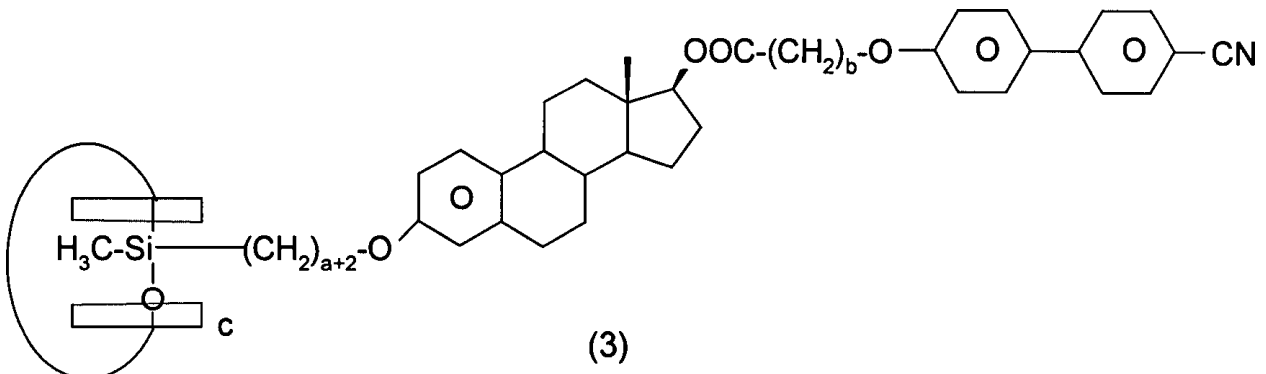
<sup>2)</sup> mikroskopisch erhalten

<sup>3)</sup> Ganghöhe der cholesterischen Helix, mit dem Cano-Keilverfahren gemessen, die Zahlen in Klammern geben die reduzierte Temperatur T - T<sub>C</sub> in °C an (T<sub>C</sub> = Klärpunkt, T = Messtemperatur)

[0144] Fig. 3 stellt die maximale selektiv reflektierte Wellenlänge der Verbindungen 2a, 2b, 2c und 2d gegen die reduzierte Temperatur T - T<sub>C</sub> in °C dar.

### Beispiel 3

[0145] Man erhielt die cyclischen Oligosiloxane der Formel (3) aus den Verbindungen des Beispiels 1 durch Addition der Vinylgruppe an die Si-N-Bindungen eines cyclischen Oligomethylhydrogensiloxans.



[0146] Die Eigenschaften der Verbindungen der Formel (3) sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 – Eigenschaften der Verbindungen der Formel (3)

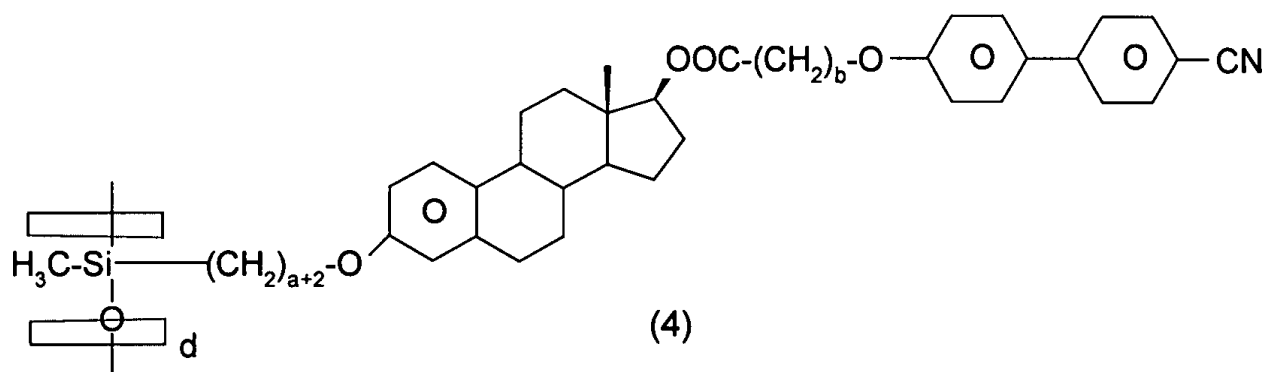
Nr.	a	b	c	FK-Phasenverhalten <sup>2)</sup>	Ganghöhe (nm) <sup>3)</sup>
3a	3	10	4	G 56 S <sub>A</sub> * 81 Ch 102 I	< 200
3b	9	10	4	G 65 S <sub>A</sub> * 105 I	
3c	3	4	4	G 80 S <sub>A</sub> * 134 I	
3d	9	4	4	K 68 S <sub>A</sub> * 105 I	
3e	3	10	5	G 68 LC 116 I	
3f	9	10	5	G 63 LC 134 I	
3g	3	4	5	G 74 LC 160 I	
3h	9	4	5	K 78 LC 180 I	

<sup>2)</sup> mikroskopisch erhalten

<sup>3)</sup> Ganghöhe der cholesterischen Helix, mit dem Cano-Keilverfahren gemessen

## Beispiel 4

[0147] Man erhielt die linearen Polysiloxane der Formel (4) aus den Verbindungen des Beispiels 1 durch Addition der Vinylgruppe an die Si-H-Bindungen eines linearen Polymethylhydrogensiloxans.



[0148] Die Eigenschaften der Polymere der Formel (4) sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 – Eigenschaften der Polymere der Formel (4)

Nr.	a	b	d	FK-Phasenverhalten <sup>2)</sup>
4a	3	10	22	G 69 S <sub>C</sub> * 88 S <sub>A</sub> * 125 I
4b	9	10	22	G 46 LC 126 I
4c	3	4	22	G 55 LC 143 I
4d	9	4	22	K 68 LC 180 I

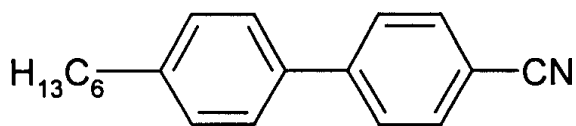
<sup>2)</sup> mikroskopisch erhalten

## Beispiel 5

[0149] Die Verbindung 1e des Beispiels 1 wurde in einer Konzentration von 65 Gew.-% in der nematischen Flüssigkristall-Hostmischung BL 109 gelöst, was die Mischung 5a ergab, die das Phasenverhalten K 27 Ch 89 I aufwies und Selektivreflexion von rotem Licht zeigte.

[0150] Die Hostmischung BL 109 ist von Merck Ltd., Southampton, GB im Handel erhältlich und weist die folgenden Eigenschaften auf:  $N\ 71\ I$ ,  $\Delta n\ 0,187$ ,  $\Delta\varepsilon - 3,9$ .

[0151] Die Verbindung 1 d des Beispiels 1 wurde in verschiedenen Konzentrationen mit der im Handel erhältlichen nematischen Flüssigkristallverbindung 6CB der Formel



gemischt, was die Mischungen 5b und 5c mit den in Tabelle 5 gezeigten Eigenschaften ergab.

Tabelle 5 – Eigenschaften der Mischungen 5b und 5c

Nr.	Gewichts-% 1d	FK-Phasenverhalten
5b	10	K 9,4 Ch 28,8 I
5c	50	K < 20 Ch 59 I

[0152] Die Mischungen 5b und 5c weisen beide eine lange helikale Ganghöhe mit Selektivreflexion im infraroten Bereich des Lichts auf.

#### Anwendungsbeispiel 1A

[0153] Eine Probe der Verbindung 1c des Beispiels 1 wurde in eine Zelle eingefüllt, die aus zwei planparallelen Glasplatten bestand, die mit ITO-Elektrodenschichten und einer Polyimid-Orientierungsschicht beschichtet waren und durch Abstandshalter in einem Abstand von ca. 4  $\mu\text{m}$  gehalten wurden.

[0154] Die Probenzelle wurde dann zwischen gekreuzte Polarisatoren gebracht, an die Zelle wurde ein elektrisches Feld (Rechteckwelle) mit einer Frequenz von 1 kHz angelegt und mittels einer Photodiode wurde die Änderung der Durchlässigkeit gemessen. Die Änderung der Textur wurde mit einem Polarisationsmikroskop beobachtet.

[0155] Die Verbindung 1c wechselt bei einem Feld von ca. 1,6  $\text{V}/\mu\text{m}^{-1}$  mit einer plötzlichen Abnahme der Durchlässigkeit aus der zunächst eingenommenen (hellen) Grandjean-Textur in eine (streuende) fokalkonische Textur, gefolgt durch langsames Abwickeln der Helix, was eine stetige Zunahme der Durchlässigkeit verursacht.

[0156] Bei einem Feld von 5,65  $\text{V}/\mu\text{m}^{-1}$ , das als kritisches Feld' bezeichnet wird, wechselt die Probe aus dem fokal-konischen in den (hellen) homöotropen Zustand.

[0157] Das kritische Feld für den Übergang vom fokal-konischen zum homöotropen Zustand wurde wie oben für die Verbindungen und Mischungen der Beispiele 1–5 beschrieben bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Table 6 – Kritische Felder der Verbindungen und Mischungen der Beispiele 1–5

Nr.	kritisches Feld ( $\text{V}/\mu\text{m}^{-1}$ )	Nr.	kritisches Feld ( $\text{V}/\mu\text{m}^{-1}$ )
1a	11,05	2a	11,18
1b	14,50	2c	7,87
1c	5,65	3a	35
1d	4,32	5a	9,03
1e	12,21	5b	0,9
1f	7,36	5c	3,5

## Anwendungsbeispiel 1B

[0158] Eine Probe der Verbindung 1a wurde wie in Anwendungsbeispiel 1A beschrieben hergestellt. Elektrische Rechteckwellenfelder mit 80-Hz-Frequenz und verschiedenen Amplituden wurden an die Probe angelegt, das Material wurde also einem wechselgepolten Gleichstromfeld von 6,25 ms Dauer ausgesetzt. Das Feld war geringer als das kritische Feld der Verbindung 1a, so dass sich die Verbindung im fokal-konischen Zustand befand.

[0159] Das elektrische Feld bewirkte flexoelektrisches Schalten in der Verbindung 1a, wobei die optische Achse des Materials in einem Winkel  $\varphi$  relativ zur Schichtebene geneigt wurde. Der Neigungswinkel wurde ausgewertet, indem man die Probe zwischen gekreuzte Polarisatoren hielt und den Halbwinkel zwischen den beiden Extinktionspositionen maß.

[0160] Die Ansprechzeit des flexoelektrischen Schaltens der Verbindung 1a wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ansprechzeit ist hier als diejenige Zeit definiert, die nach einem Polaritätswechsel des angelegten Feldes verstreicht, bevor das reagierende Photodiodensignal sich um 90% seiner Peak-to-Peak-Amplitude ändert.

[0161] **Fig. 4A** zeigt die Ansprechzeit der Verbindung 1a gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern (E). Man sieht, dass die Ansprechzeit im Bereich von 200 bis 900  $\mu$ S liegt und mit zunehmender Temperatur stark abnimmt.

[0162] Der induzierte Neigungswinkel  $\varphi$  der Verbindung 1a wurde bei verschiedenen Amplituden des angelegten elektrischen Feldes E und verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 4B** und **4C** gezeigt. Man sieht, dass der Neigungswinkel mit zunehmendem Feld zunimmt.

[0163] Die obigen Messungen wurden für die Verbindungen 1b, 1c, 1d, 1e und 1f wiederholt. Die Ergebnisse sind in **Fig. 5, 6, 7, 8** bzw. **9** dargestellt. Hiervon stellen **Fig. 5A, 6A, 7A, 8A** und **9A** die Ansprechzeit gegen die Temperatur bei unterschiedlichen elektrischen Feldern E dar, während **Fig. 5B, 6B,C, 7B,C, 8B,C, und 9B,C** den induzierten Neigungswinkel bei unterschiedlichen elektrischen Feldern E und Temperaturen darstellen. Der Neigungswinkel nimmt mit zunehmendem Feld zu, während in den meisten Proben der Neigungswinkel nicht sehr von der Temperatur abhängig ist.

## Anwendungsbeispiel 1C

[0164] Die Ansprechzeit und der induzierte Neigungswinkel des flexoelektrischen Schaltens der Verbindungen 2a und 2c des Beispiels 2 wurden bei unterschiedlichen elektrischen Feldern E und Temperaturen wie in Anwendungsbeispiel 1B beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 10A–C** bzw. **Fig. 11A–C** dargestellt. Der Neigungswinkel nimmt mit zunehmendem Feld zu, ist aber nicht sehr temperaturabhängig.

## Anwendungsbeispiel 1D

[0165] Die Ansprechzeit und der induzierte Neigungswinkel des flexoelektrischen Schaltens des Oligocyclosiloxans 3a des Beispiels 3 wurden bei unterschiedlichen elektrischen Feldern E und Temperaturen wie in Anwendungsbeispiel 1B beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 12A–C** dargestellt. Der Neigungswinkel nimmt mit zunehmendem Feld zu, ist aber nicht sehr temperaturabhängig.

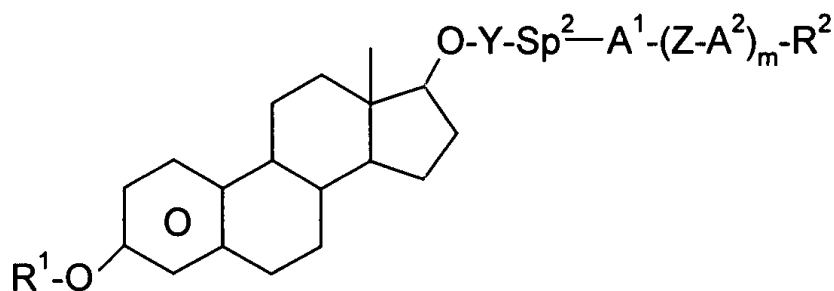
## Anwendungsbeispiel 1E

[0166] Die Ansprechzeit und der induzierte Neigungswinkel des flexoelektrischen Schaltens der Mischungen 5a, 5b und 5c des Beispiels 5 wurden bei unterschiedlichen elektrischen Feldern E und Temperaturen wie in Anwendungsbeispiel 1B beschrieben gemessen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 13A–C, 14A–C** bzw. **Fig. 15A–C** dargestellt. Der Neigungswinkel nimmt mit zunehmendem Feld zu, ist aber nicht sehr temperaturabhängig.

[0167] Die vorstehenden Beispiele können mit ähnlichem Erfolg wiederholt werden, wenn man die in den vorstehenden Beispielen verwendeten Reaktionspartner und/oder Betriebsbedingungen durch die gattungsmäßig oder spezifisch beschriebenen der Erfindung ersetzt.

## Patentansprüche

## 1. Mesogene Estradiole der Formel I



worin

R<sup>1</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, in der eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder P-Sp<sup>1</sup>-X-bedeutet,

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

Sp<sup>1</sup> und Sp<sup>2</sup> jeweils unabhängig eine Spacergruppe mit bis zu 20 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeuten,

X und Y jeweils unabhängig -CO-, -CS-, -OCO-, -COO- oder eine Einfachbindung bedeuten,

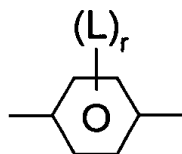
A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils unabhängig 1,4-Phenylen, in dem auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, in dem auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/ oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl bedeuten, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen, Cyan- oder Nitrogruppen oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen substituiert sein können, in denen ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können,

Z jeweils unabhängig -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -CH=CH-, -N=N-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeutet,

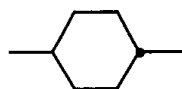
m 0, 1 oder 2 ist und

R F, Cl, CN, NO<sub>2</sub> oder eine polare geradkettige oder verzweigte gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F, Cl und/oder CN substituierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit bis zu 12 C-Atomen bedeutet.

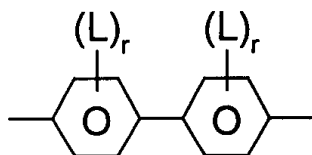
2. Mesogenes Estradiol nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe -A<sup>1</sup>-(Z-A<sup>2</sup>)<sub>m</sub> aus den folgenden Formeln ausgewählt ist



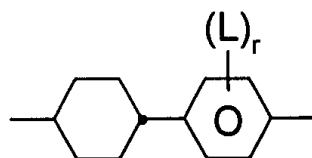
IIa



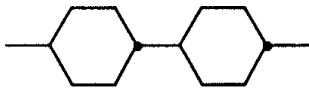
IIb



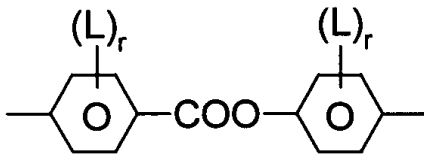
IIc



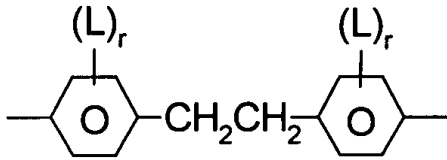
IIId



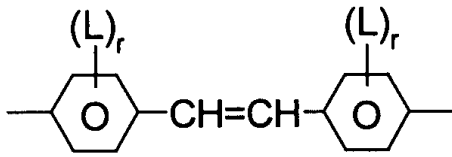
IIe



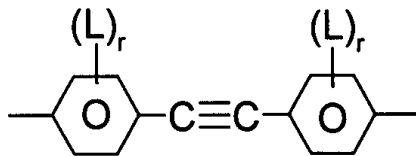
IIlf



IIlg



IIlh



IIli

worin L jeweils unabhängig Halogen, eine Cyan- oder Nitrogruppe oder eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet, in denen ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, und r 0, 1 oder 2 ist.

3. Mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y -CO- und Sp<sup>2</sup> Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet.

4. Mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>2</sup> F, Cl, CN, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub> oder OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub> bedeutet.

5. Mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> P-Sp<sup>1</sup>-X- bedeutet.

6. Mesogenes Estradiol nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass P Acryl, Methacryl, Vinyl, Vinyloxy, Epoxy oder Styrol bedeutet.

7. Mesogenes Estradiol nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass P eine Vinylgruppe bedeutet.

8. Mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass X eine Einfachbindung, Y -CO-, Sp<sup>2</sup> Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen und Sp<sup>1</sup> Alkylen mit bis zu 12 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet.

9. Flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens ein mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.

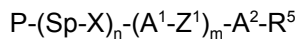
10. Flüssigkristalline Mischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 90 Gew.-% des mindestens einen mesogenen Estradiols enthält.

11. Polymerisierbare flüssigkristalline Mischung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei polymerisierbare Verbindungen enthält, von denen mindestens eine ein mesogenes Estradiol nach mindestens ei-

nem der Ansprüche 5 bis 8 ist.

12. Polymerisierbare flüssigkristalline Mischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 80 Gew.-% des mindestens einen mesogenen Estradiols enthält.

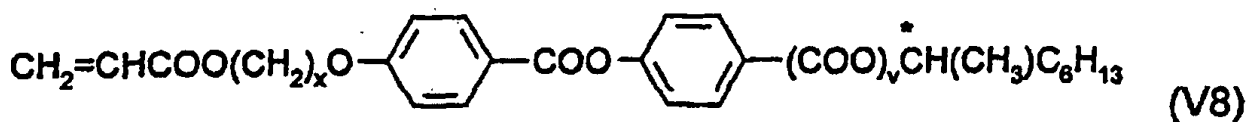
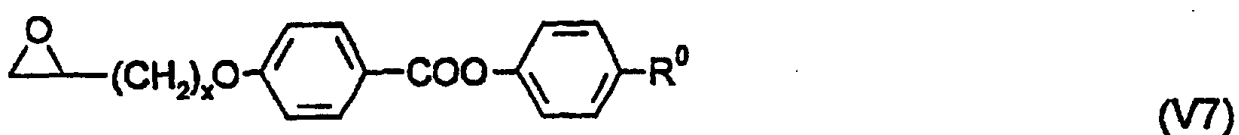
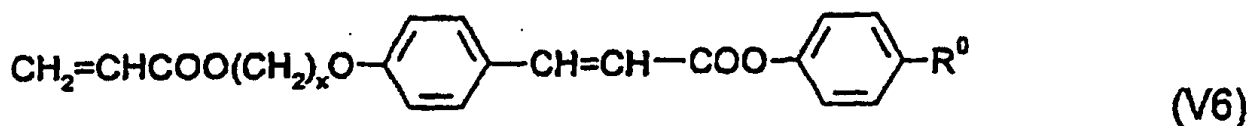
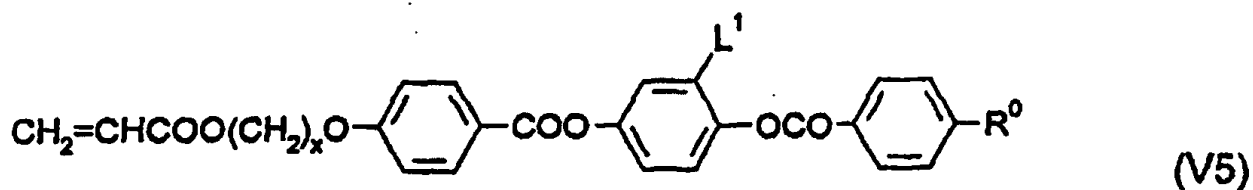
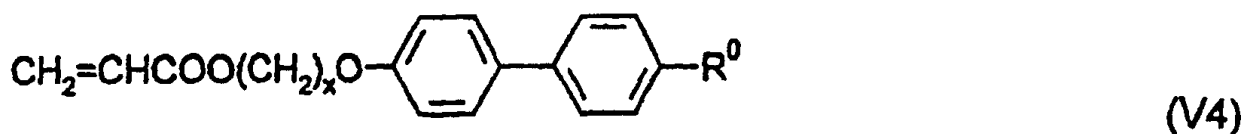
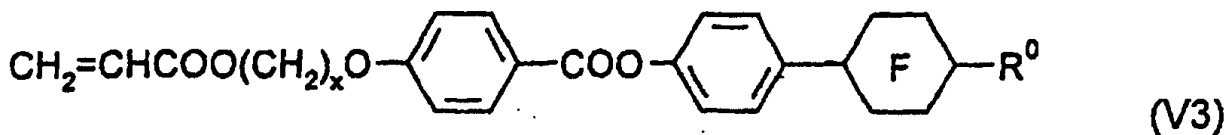
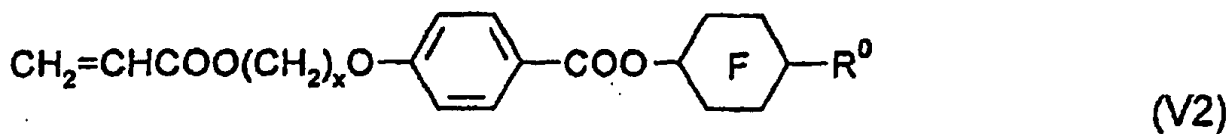
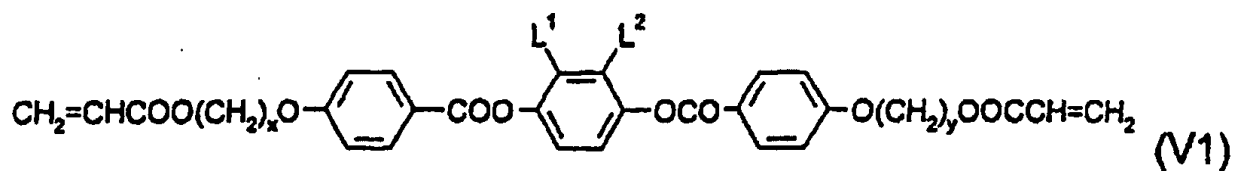
13. Polymerisierbare flüssigkristalline Mischung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen ausgewählt aus der Formel V

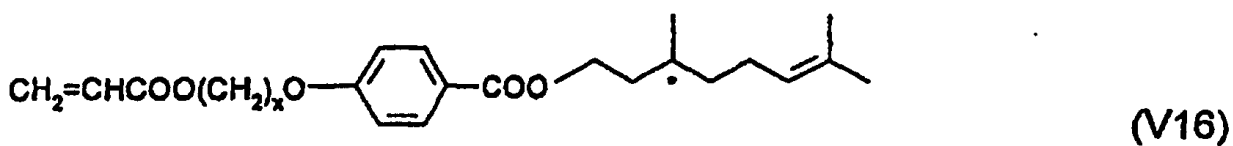
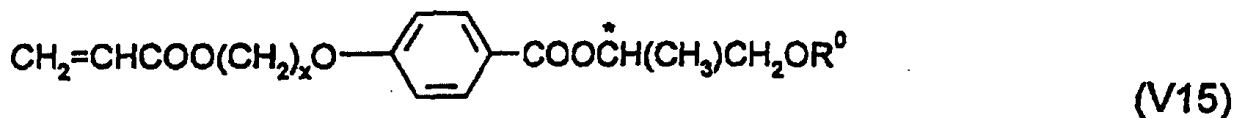
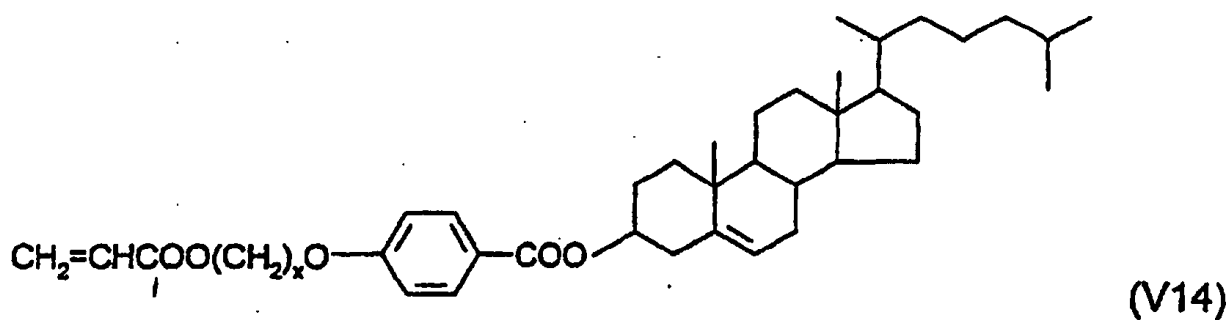
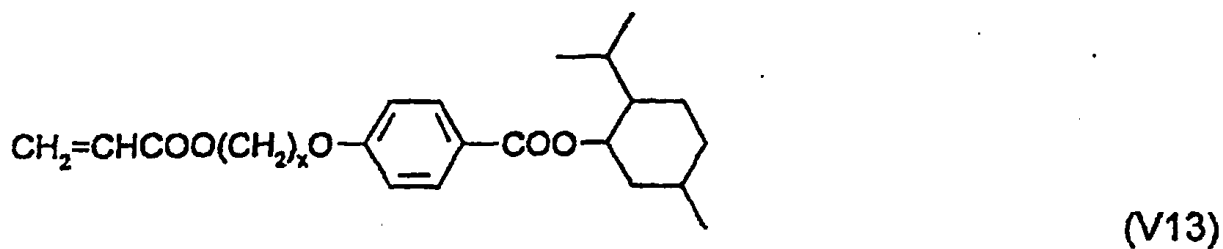
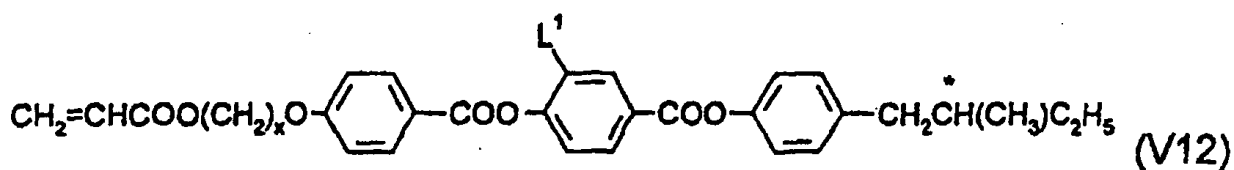
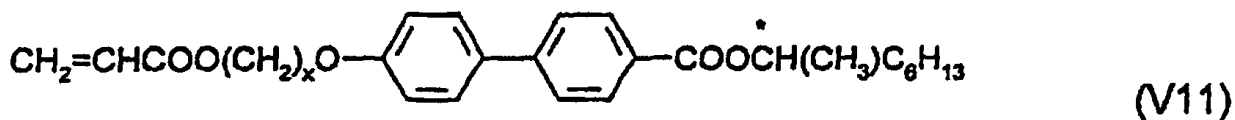
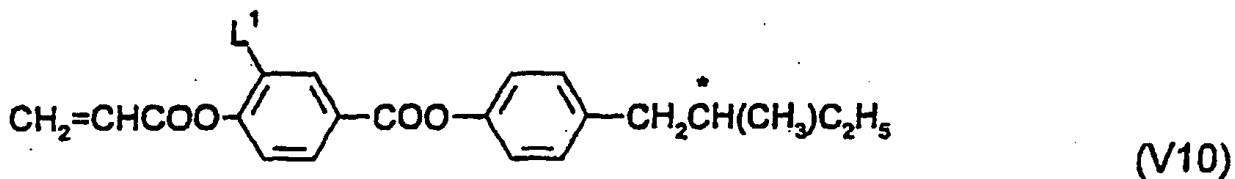
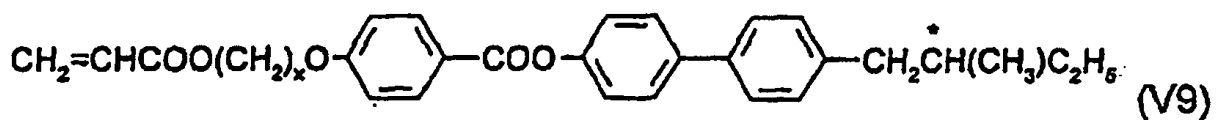


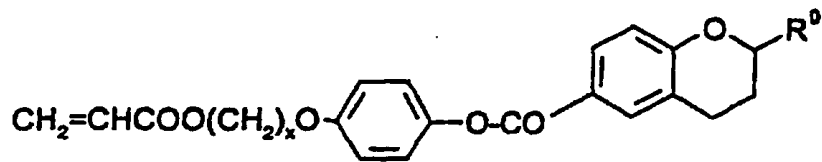
V

enthält, worin P, Sp, X, n, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> die bei Formel I angegebenen Bedeutung haben, m 0, 1 oder 2 ist, Z<sup>1</sup> eine der Bedeutungen von Z in Formel I hat und R<sup>5</sup> eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> in Formel I hat.

14. Polymerisierbare flüssigkristalline Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen enthält, die aus den folgenden Formeln ausgewählt sind





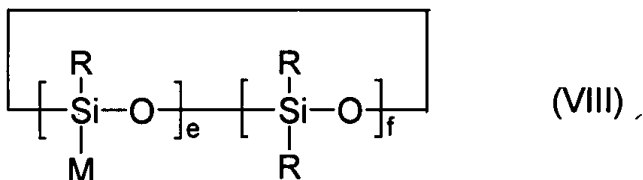
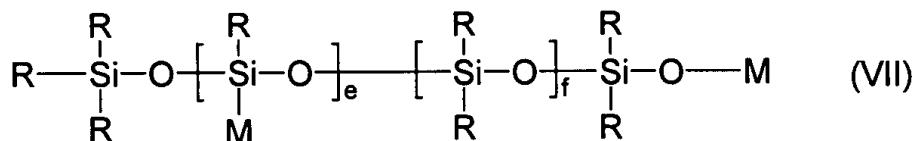
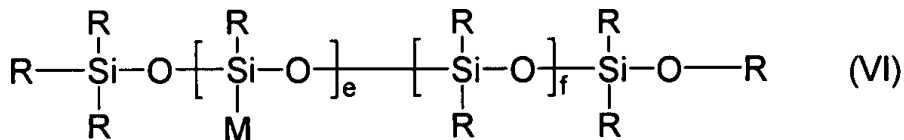


(V17)

worin x und y jeweils unabhängig 1 bis 12 sind, F eine 1,4-Phenyl- oder 1,4-Cyclohexylengruppe bedeutet,  $R^0$  Halogen, Cyan oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet und  $L^1$  und  $L^2$  jeweils unabhängig H, F, Cl, CN oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten.

15. Chirales lineares, cyclisches oder vernetztes anisotropes Oligomer oder Polymer, erhältlich durch Polymerisation einer oder mehrerer polymerisierbarer mesogener Estradiolverbindungen nach einem der Ansprüche 5 bis 8, einer flüssigkristallinen Mischung nach Anspruch 9 oder 10 enthaltend mindestens ein polymerisierbares mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 8, einer polymerisierbaren flüssigkristallinen Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14 oder durch Kuppeln der Estradiolverbindungen oder Mischungen an ein Oligomer- oder Polymergerüst.

16. Oligo- oder Polysiloxane nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus den folgenden Formeln ausgewählt sind



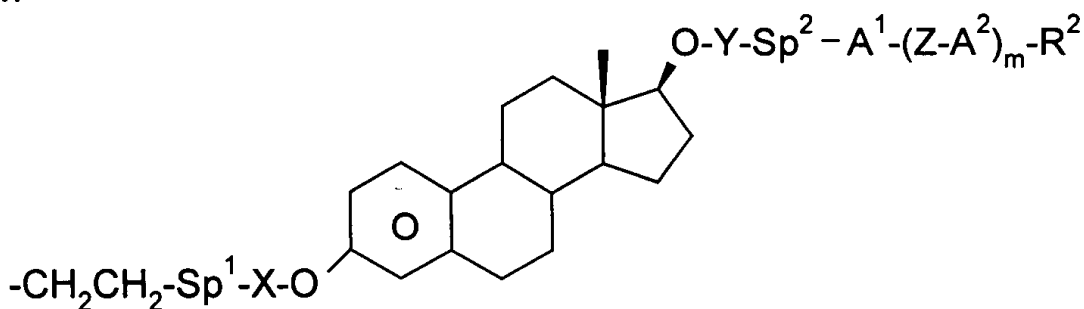
worin

R jeweils unabhängig voneinander eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen, Cyan- oder Nitrogruppen substituiert sein kann,

e eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist,

f eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, und

M



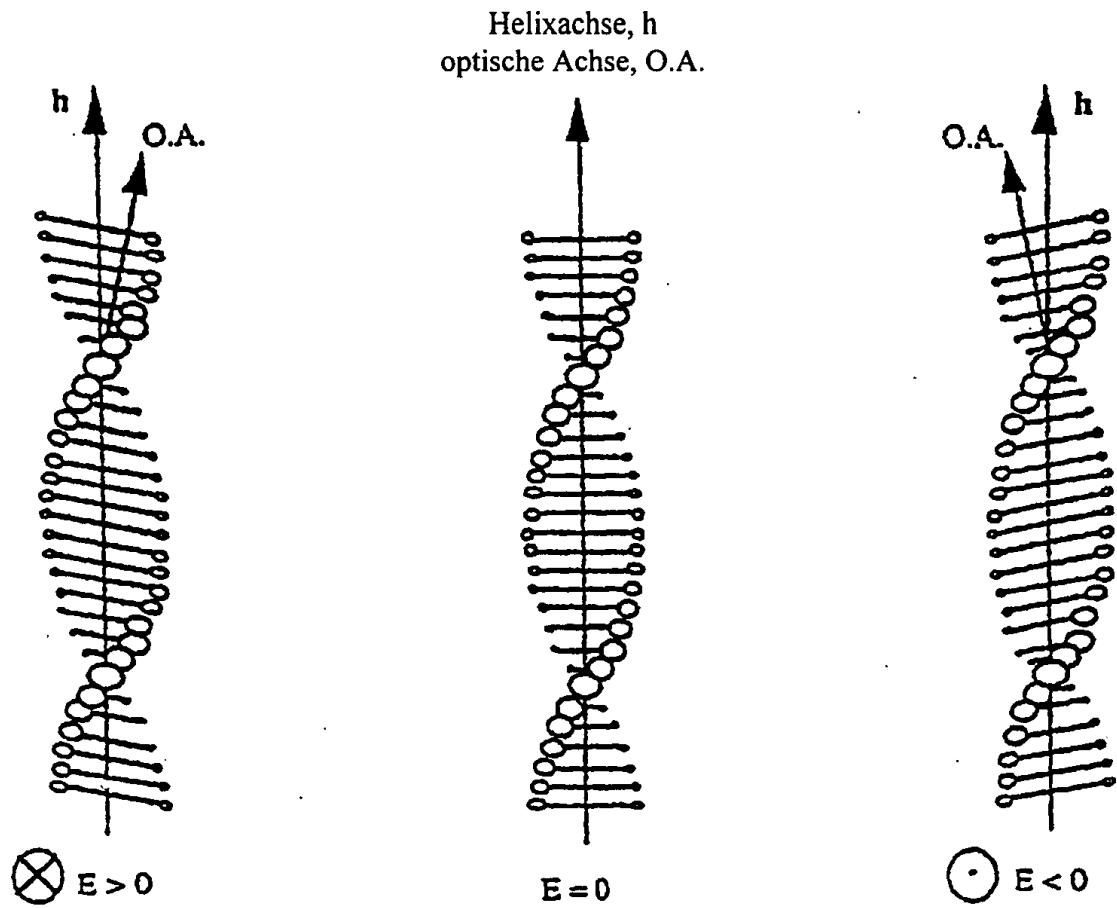
bedeutet, wobei  $Sp^1$ ,  $Sp^2$ , X, Y,  $-A^1-(Z-A^2)_m-$  und  $R^2$  eine der in einem der Ansprüche 1 bis 8 angegebenen Bedeutungen besitzen.

17. Verwendung eines mesogenen Estradiols nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, einer Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14 oder eines Oligomers oder Polymers nach Anspruch 15 oder 16 in Flüssigkristallanzeigen, wie STN-, TN-, AMD-TN-, Temperaturkompensations-, Guest-Host- oder Phasenwechselanzeigen, Anzeigen mit oberflächenstabilisierter oder polymerstabilisierter cholesterischer Textur (SSCT, PSCT) oder flexoelektrischen Anzeigevorrichtungen, in aktiven und passiven optischen Elementen wie Polarisatoren, Kompensatoren, Orientierungsschichten, Farb-filtern oder holographischen Elementen, in Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, für dekorative und Sicherheitsanwendungen, in der nichtlinearen Optik, in der optischen Datenspeicherung oder als chirale Dotierstoffe.

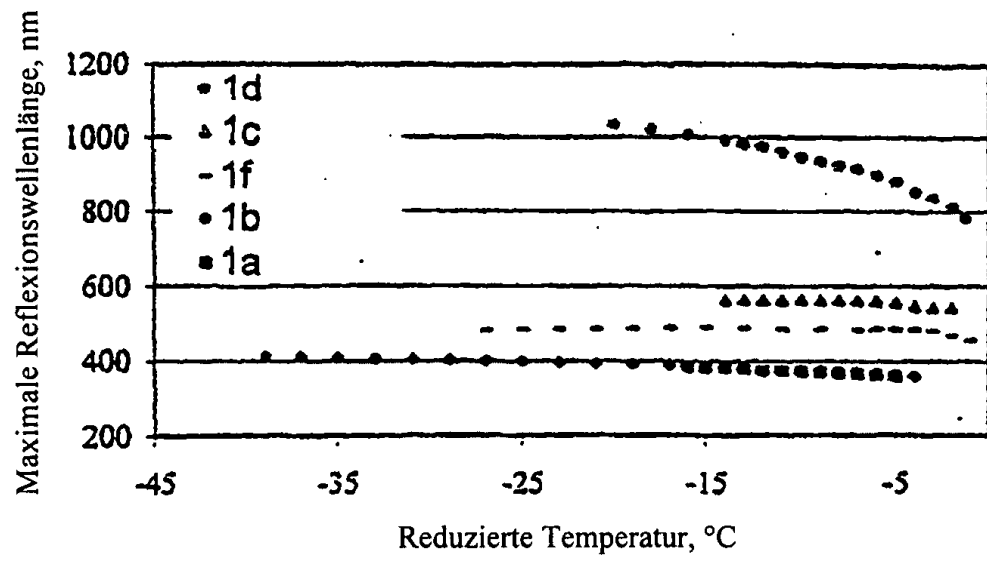
18. Flexoelektrische Flüssigkristallvorrichtung enthaltend ein mesogenes Estradiol nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, eine Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 14 oder ein lineares, cyclisches oder vernetztes anisotropes Oligomer oder Polymer nach Anspruch 15 oder 16.

Es folgen 14 Blatt Zeichnungen

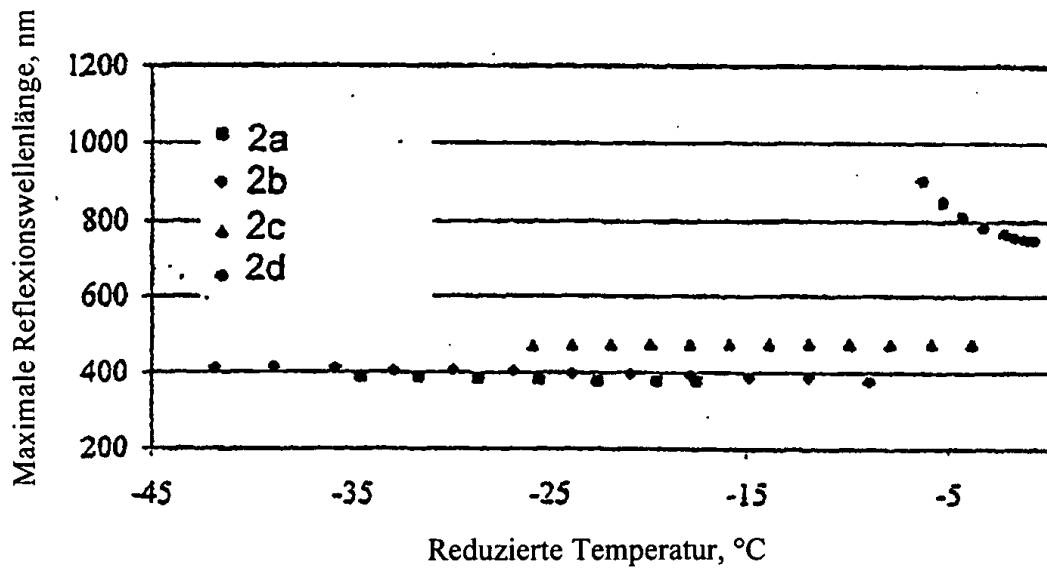
Anhängende Zeichnungen



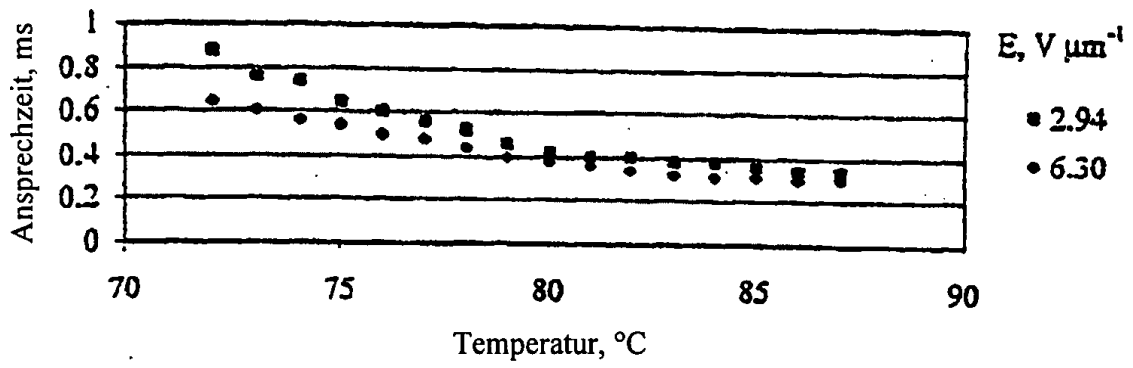
Figur 1



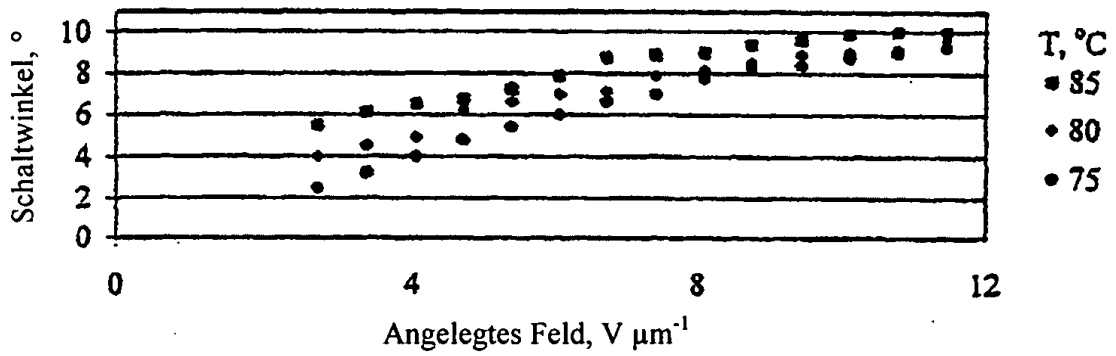
Figur 2



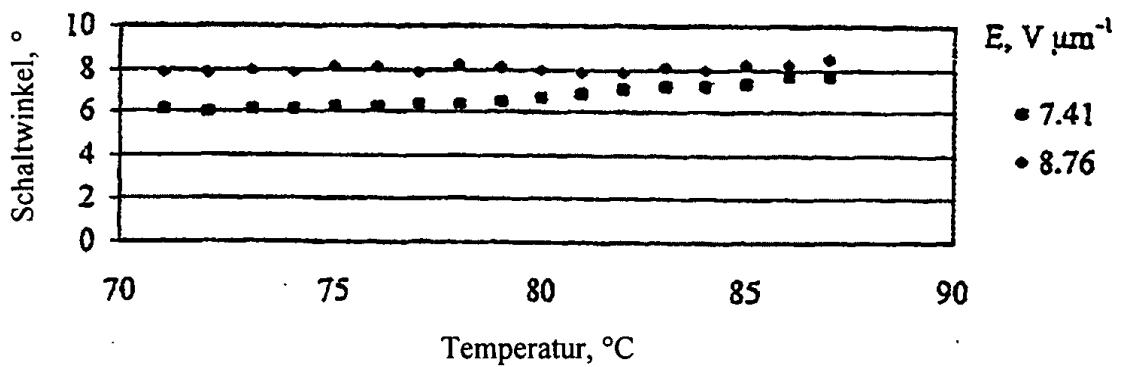
Figur 3



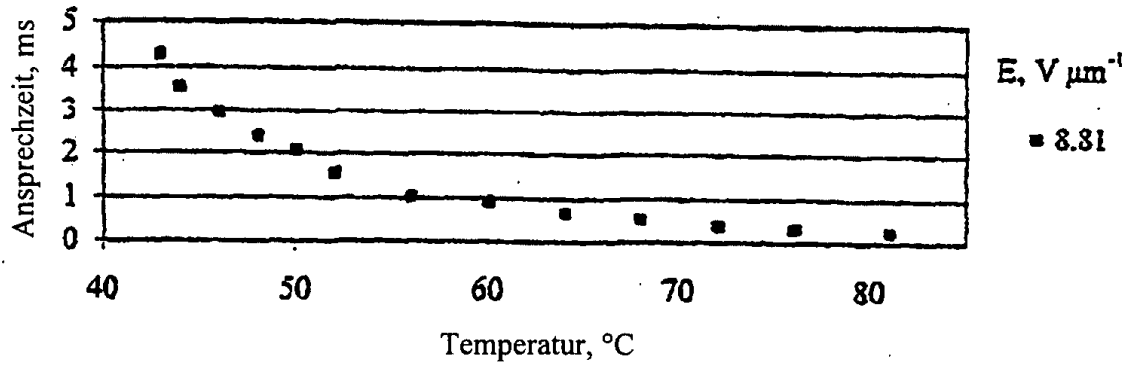
Figur 4A



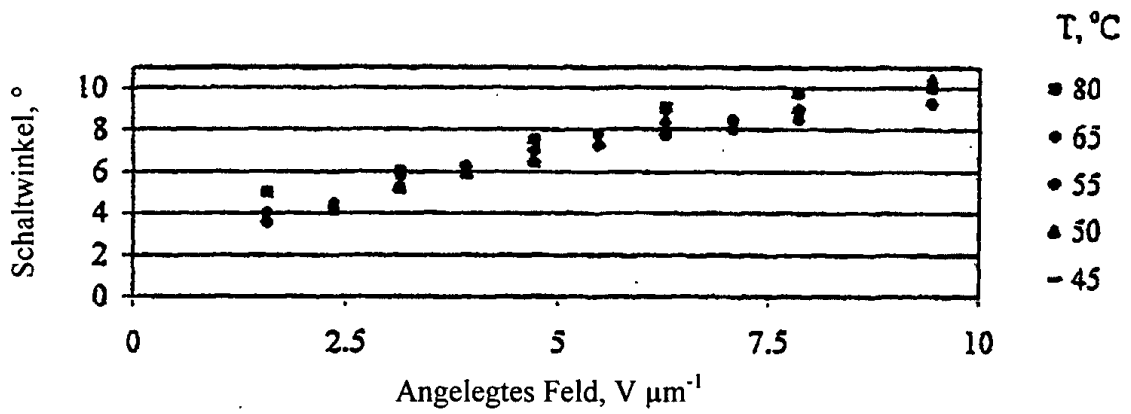
Figur 4B



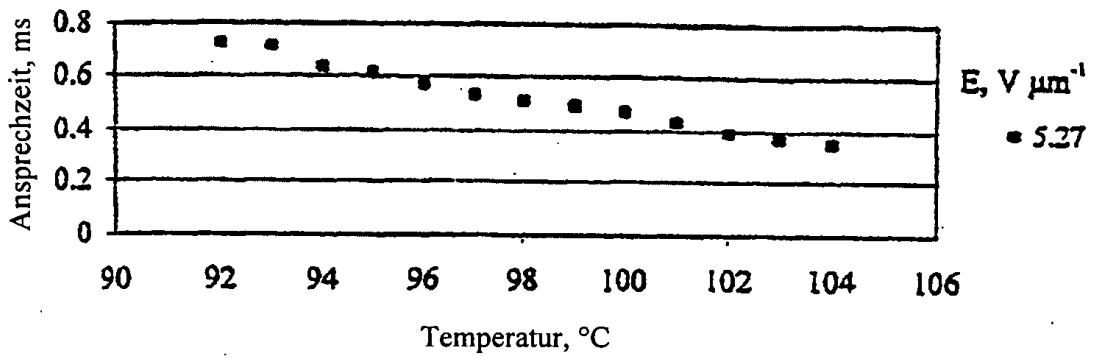
Figur 4C



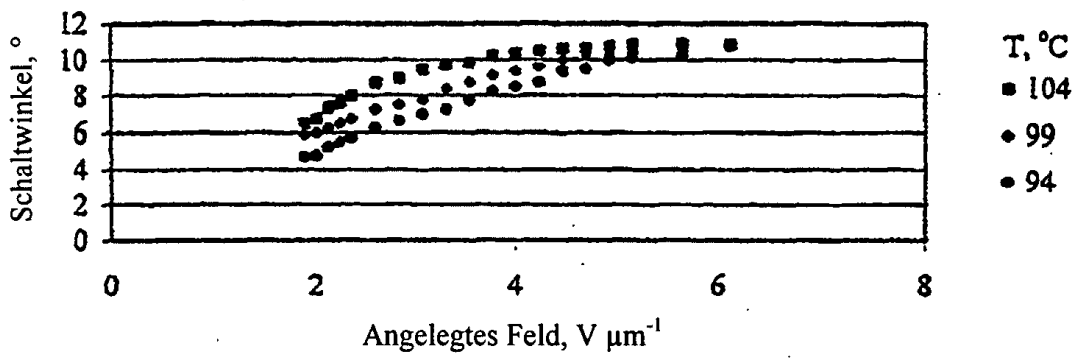
Figur 5A



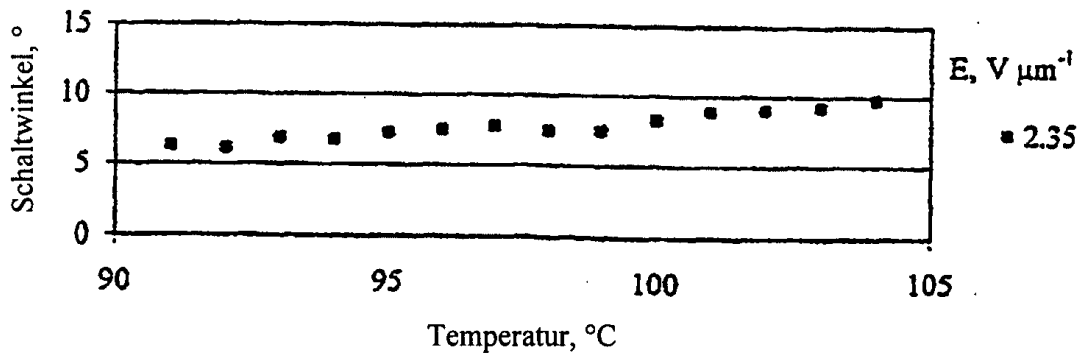
Figur 5B



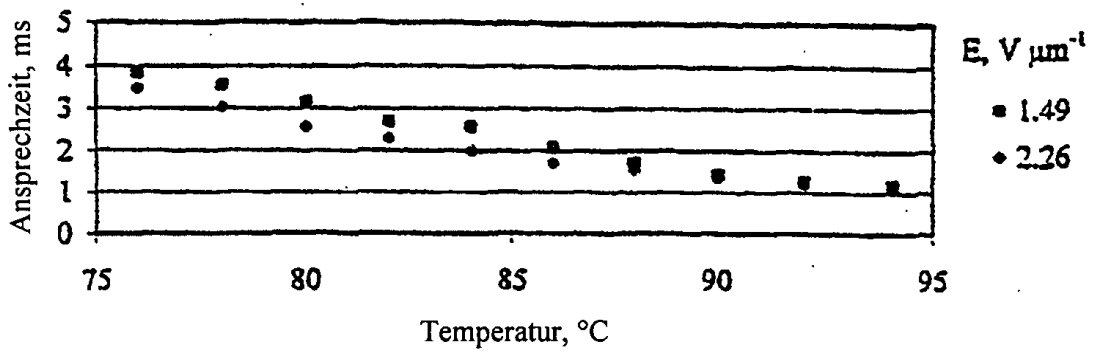
Figur 6A



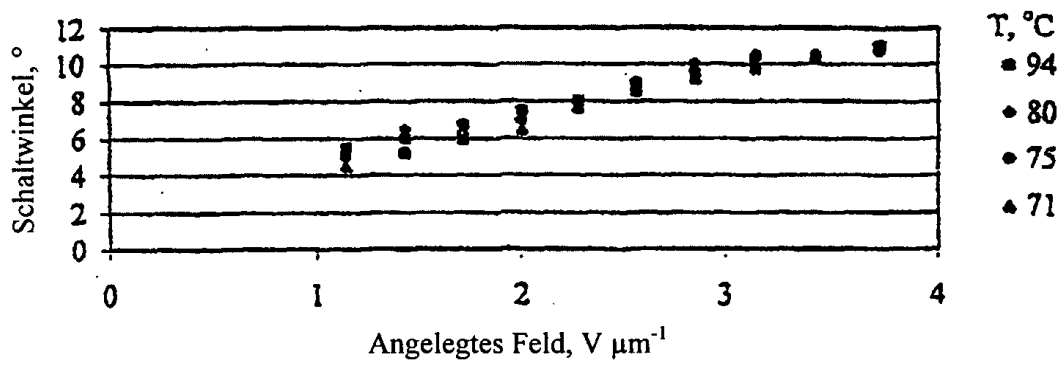
Figur 6B



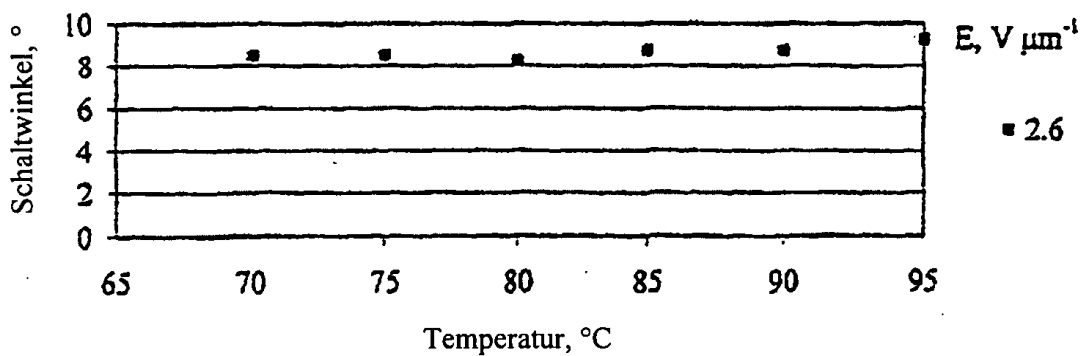
Figur 6C



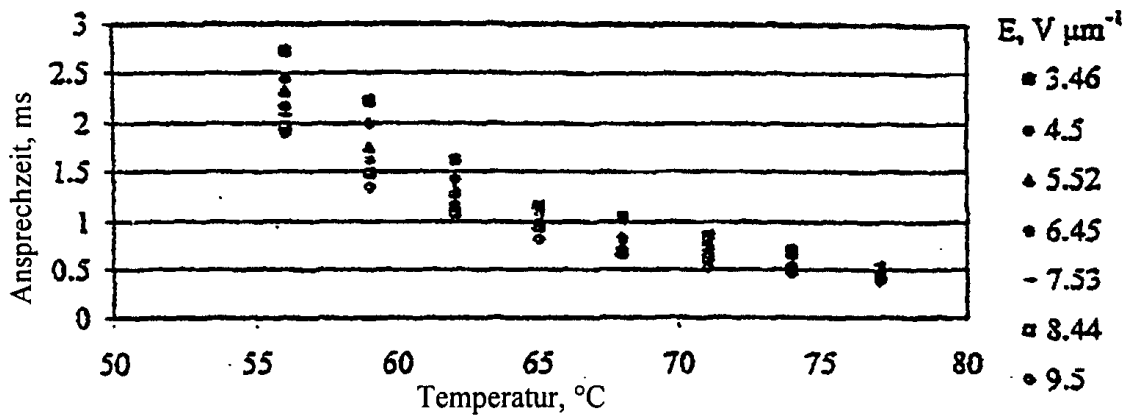
Figur 7A



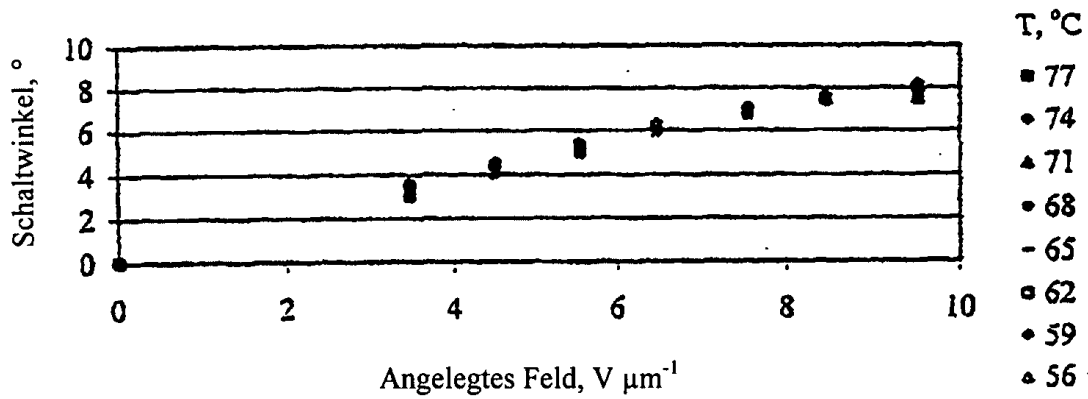
Figur 7B



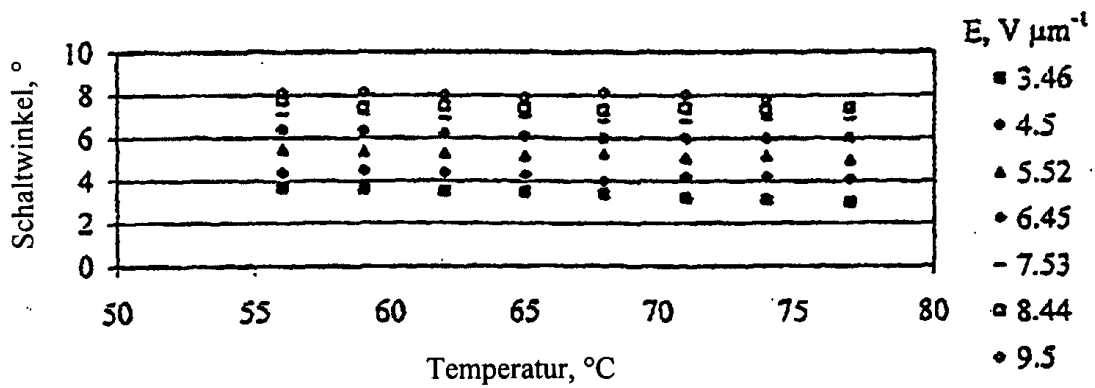
Figur 7C



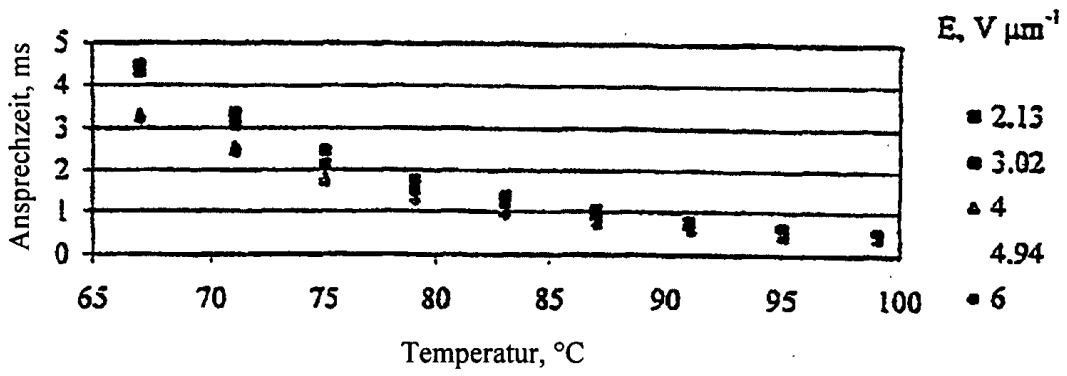
Figur 8A



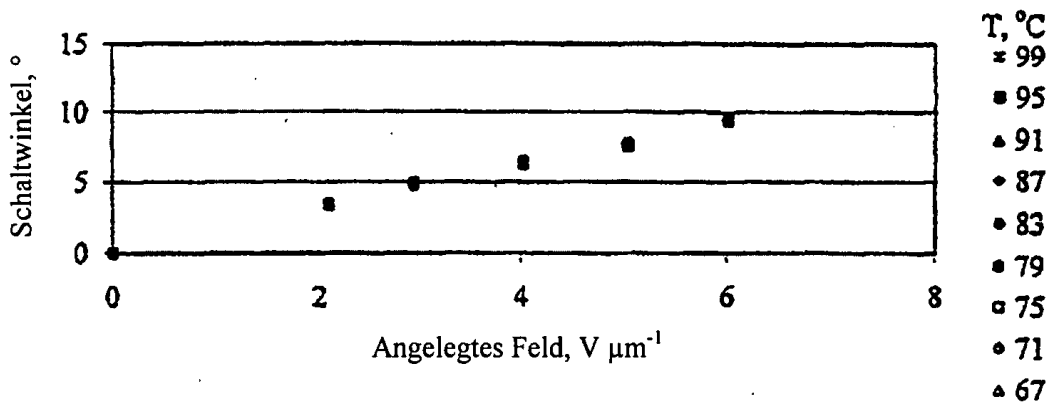
Figur 8B



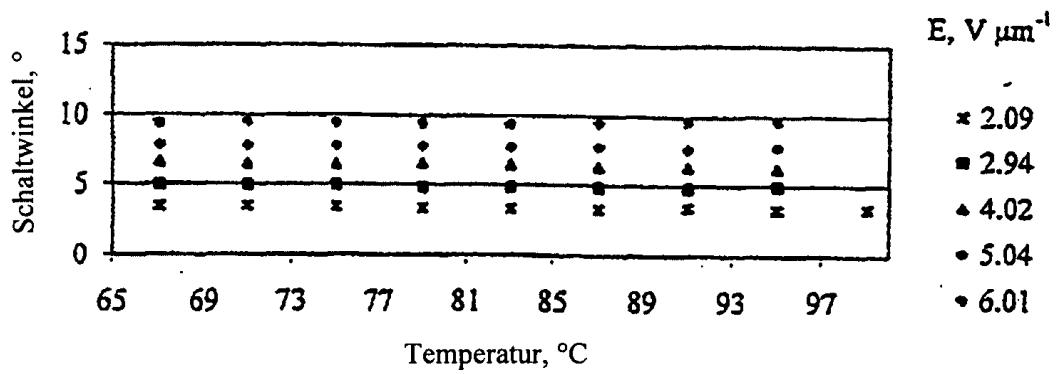
Figur 8C



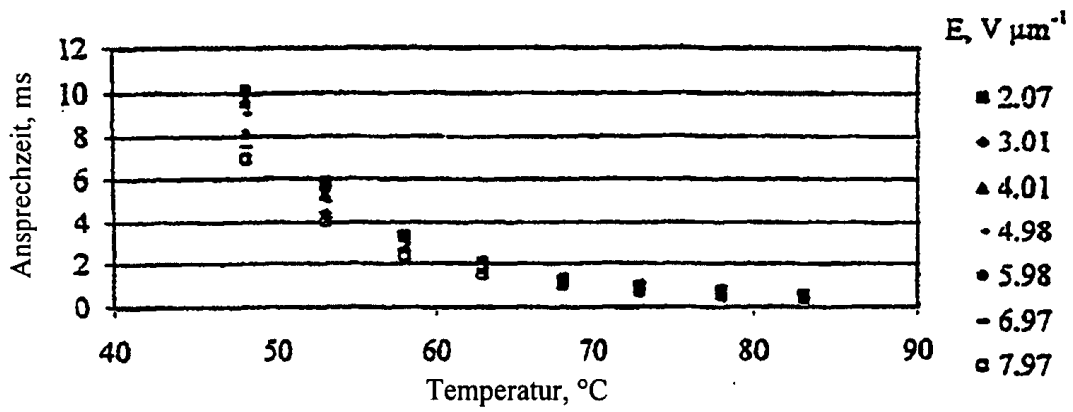
Figur 9A



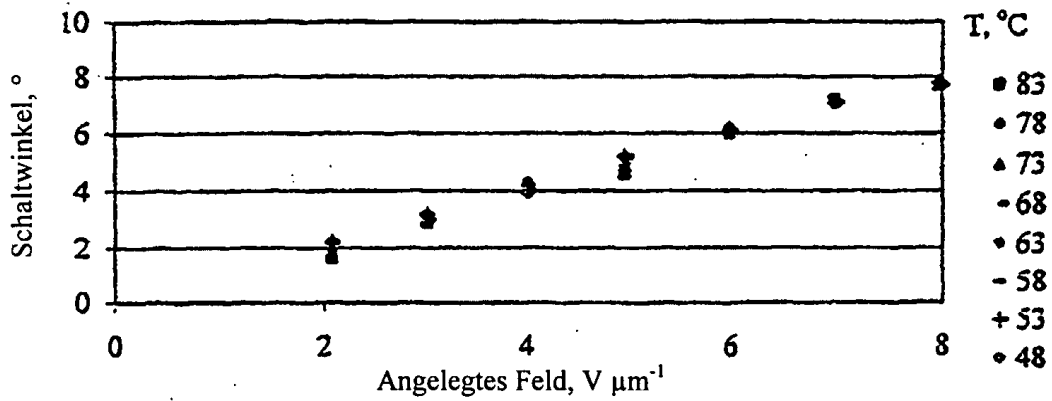
Figur 9B



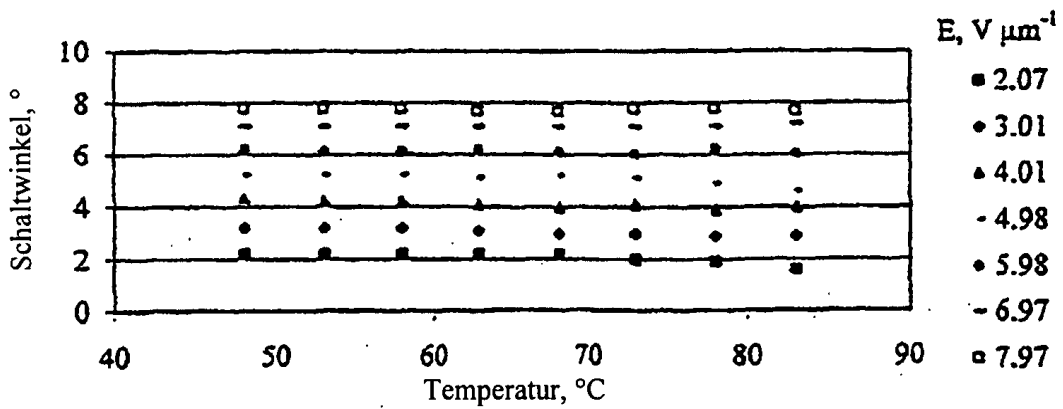
Figur 9C



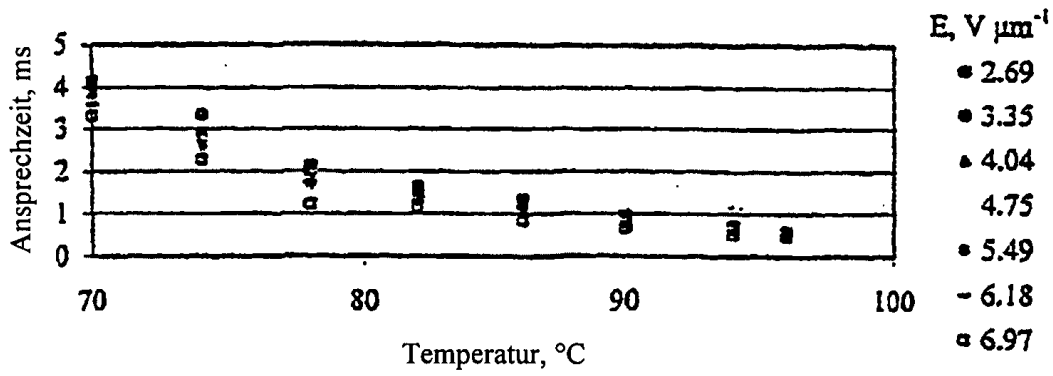
Figur 10A



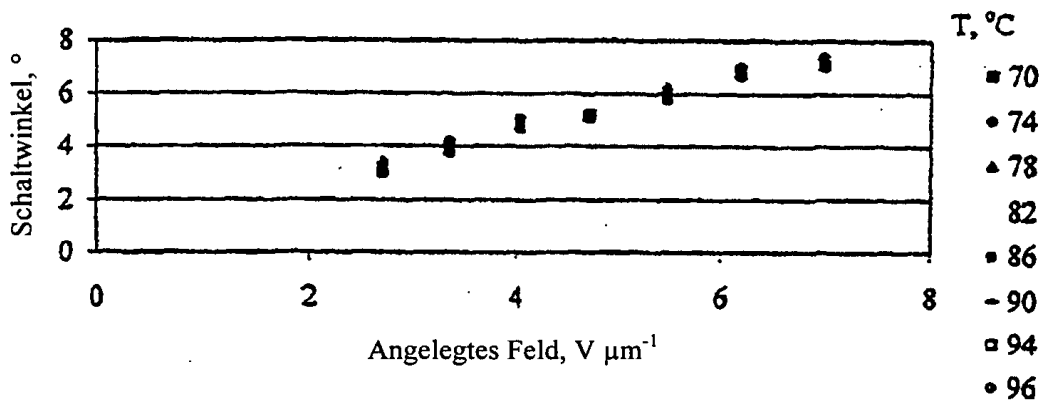
Figur 10B



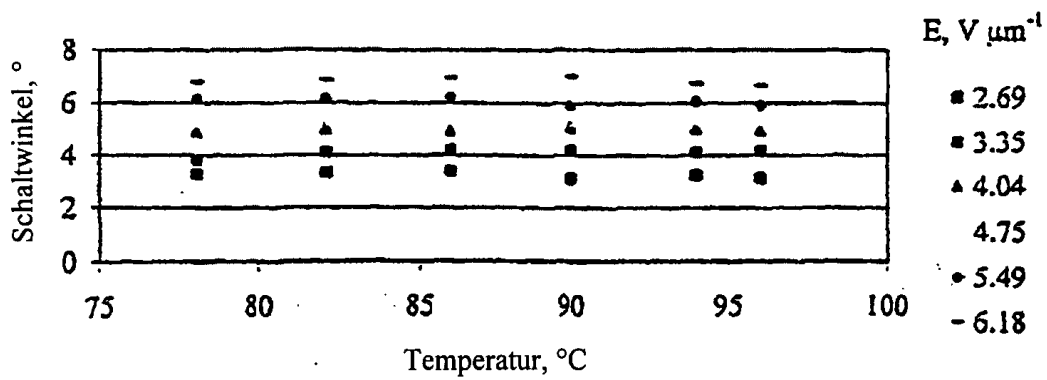
Figur 10C



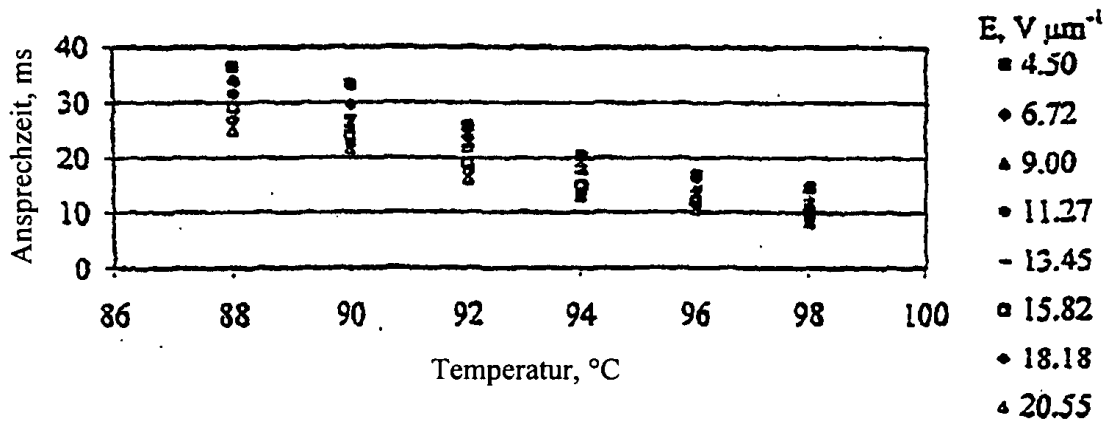
Figur 11A



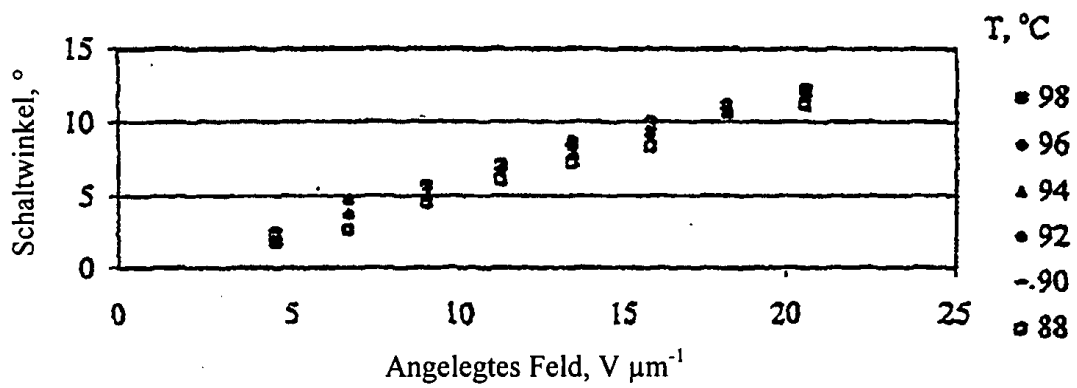
Figur 11B



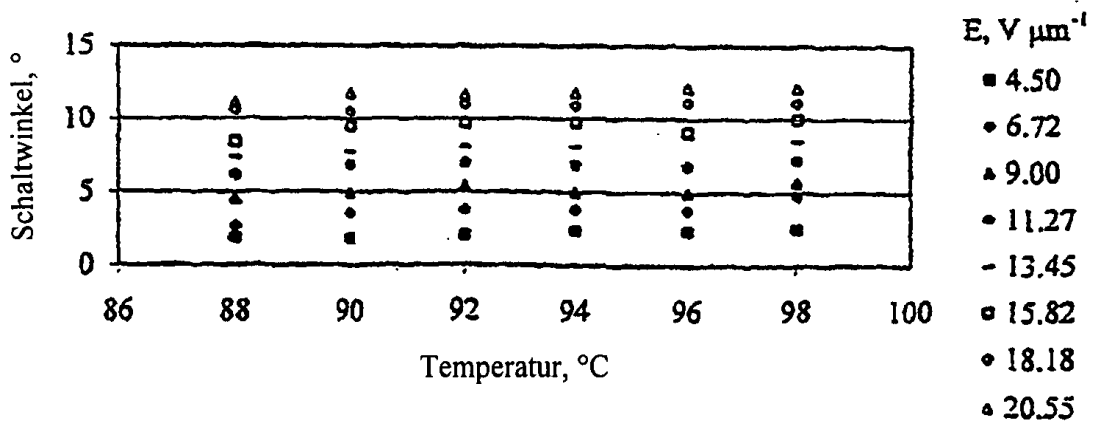
Figur 11C



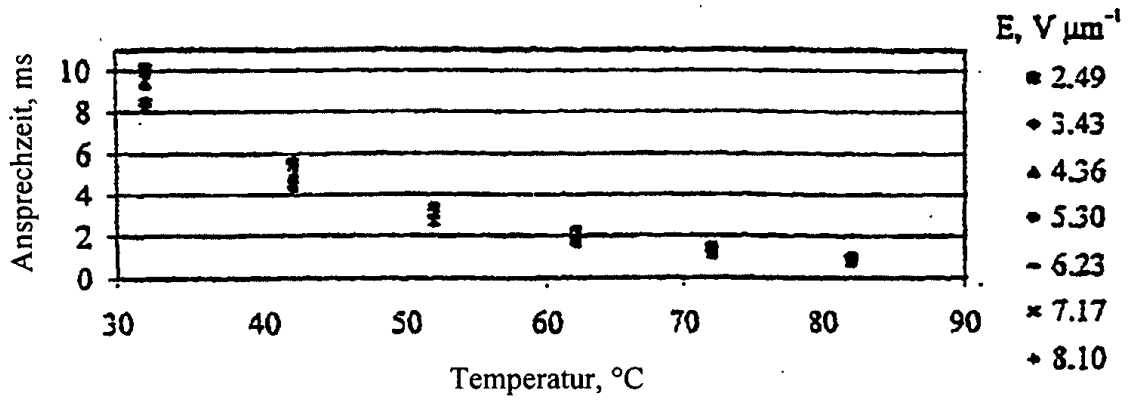
Figur 12A



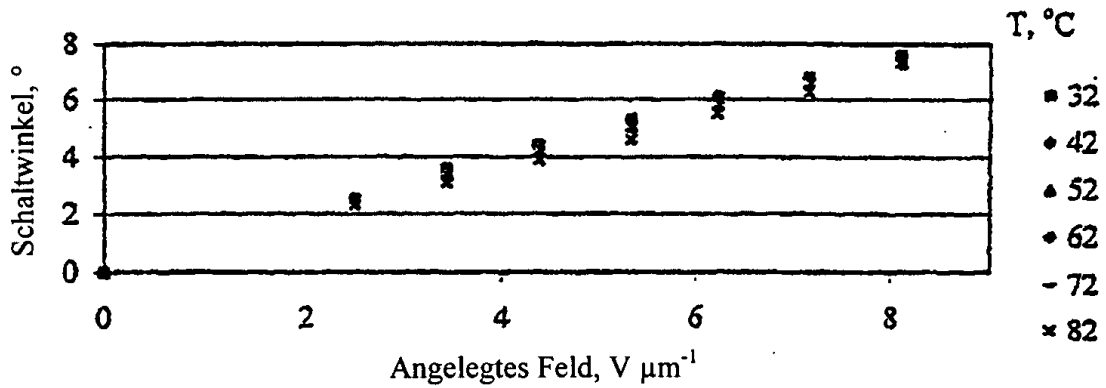
Figur 12B



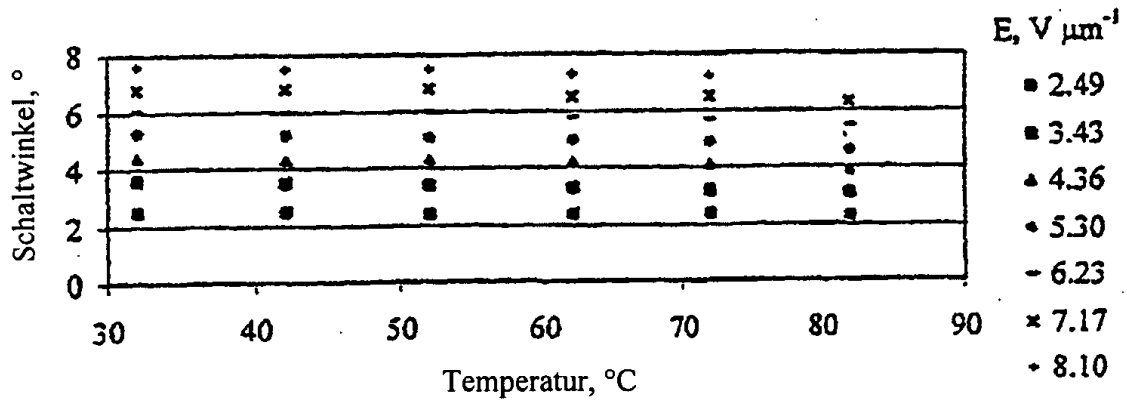
Figur 12C



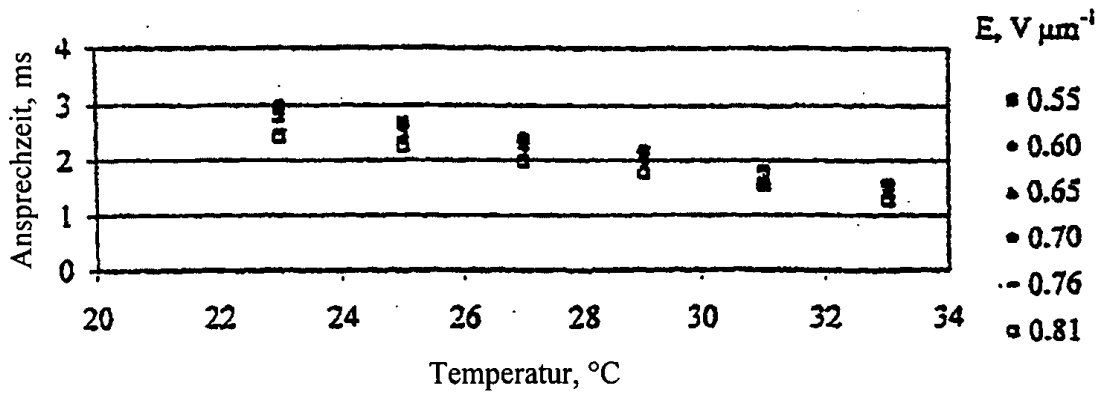
Figur 13A



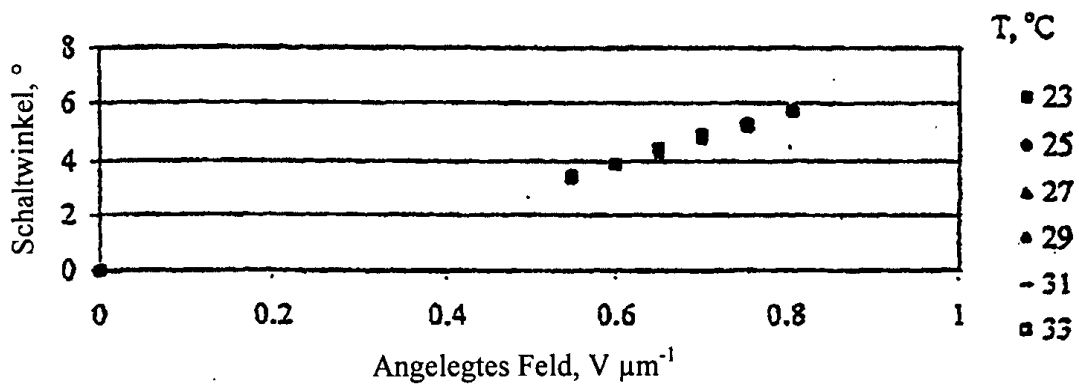
Figur 13B



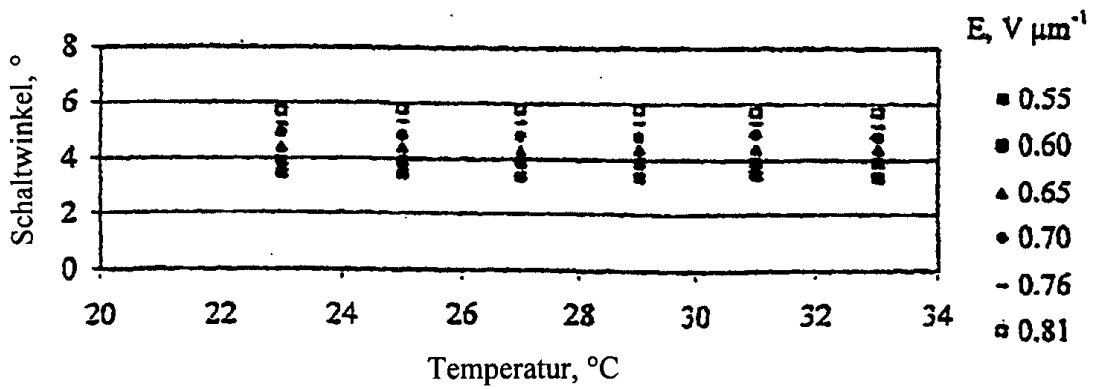
Figur 13C



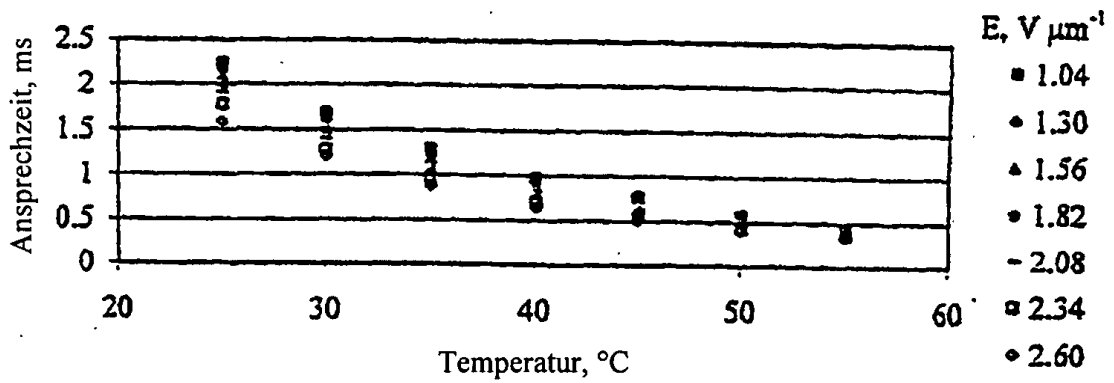
Figur 14A



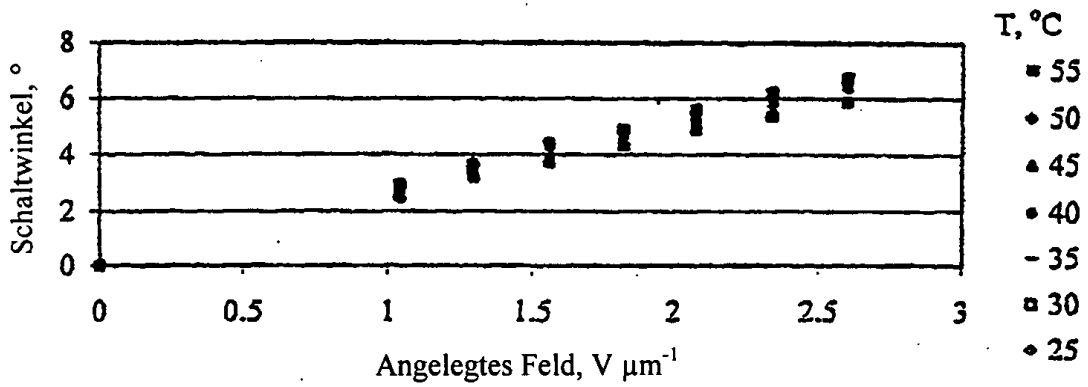
Figur 14B



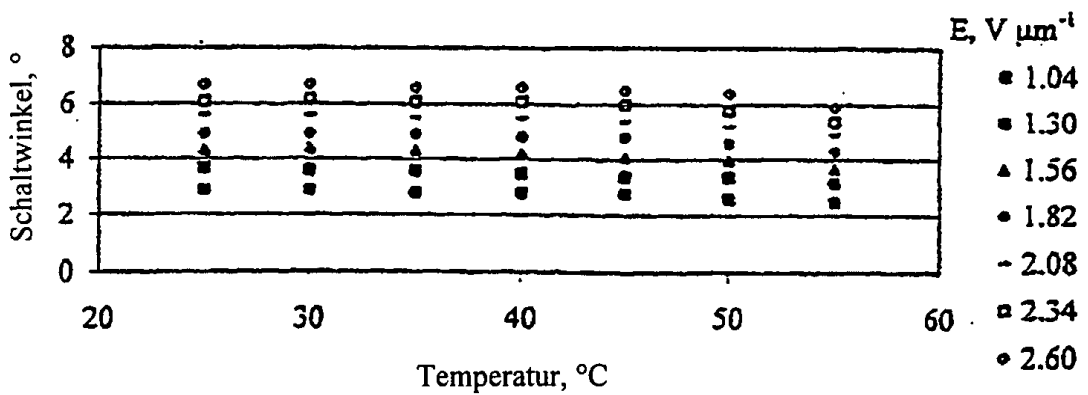
Figur 14C



Figur 15A



Figur 15B



Figur 15C