



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 60 2004 001 650 T2 2007.07.19

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 524 308 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 60 2004 001 650.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 04 022 626.8

(96) Europäischer Anmeldetag: 23.09.2004

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 20.04.2005

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 26.07.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.07.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09K 19/20 (2006.01)

C09K 19/16 (2006.01)

C09K 19/30 (2006.01)

C09K 19/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
03023430 17.10.2003 EP

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR

(72) Erfinder:  
Harding, Dr., Richard, Hants SO50 7JY, GB;  
Hassall, Ian Victor Edward, Christchurch, Dorset  
BH23 7ND, GB; Marden, Shirley Ann, Parkstone,  
Poole Dorset BH15 2AJ, GB; Brown, Darren, Poole  
BH15 2AJ, GB

(54) Bezeichnung: Polymerisierbare Zimtsäurederivate mit einer seitlichen Substitution

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 eingereicht, 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****Gebiet der Erfindung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft neue polymerisierbare mesogene oder flüssigkristalline Verbindungen enthaltend eine seitlich substituierte Cinnamatgruppe, daraus hergestellte polymerisierbare mesogene oder flüssigkristalline Mischungen und anisotrope Polymere, sowie die Verwendung der neuen Verbindungen und der daraus hergestellten Mischungen und Polymere in optischen und elektrooptischen Vorrichtungen, Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, Flüssigkristallpigmenten, dekorativen und Sicherheitsanwendungen, in der nichtlinearen Optik, in der optischen Datenspeicherung, in elektronischen Vorrichtungen wie organischen Feldeffekttransistoren (FET oder OFET), Elektroluminesenzvorrichtungen oder als chirale Dotierstoffe.

**Hintergrund und Stand der Technik**

**[0002]** Polymerisierbare mesogene oder Flüssigkristall-(Liquid Crystal = LC-)Verbindungen, die auch als reaktive Mesogene (RM) bekannt sind, sind im Stand der Technik bereits für verschiedene Zwecke beschrieben. Sie können beispielsweise zur Herstellung von linearen oder vernetzten Flüssigkristall-Seitenkettenpolymeren verwendet werden. Weiter können sie in ihrer Flüssigkristallphase orientiert und anschließend *in situ* zu linearen oder vernetzten Flüssigkristallpolymerfolien mit hochwertiger uniformer Ausrichtung polymerisiert werden. Diese Folien können als optische Elemente wie Polarisatoren oder Kompensatoren in Flachbildschirmen, wie z.B. in EP 0 397 263, WO 98/00475, WO 98/04651 oder WO 98/12584 beschrieben, verwendet werden.

**[0003]** RMs wurden auch für die Verwendung in polymerisierten cholesterischen Flüssigkristallfolien oder -beschichtungen, die eine selektive Reflexion des sichtbaren Lichtes zeigen und sich als optische Folien wie reflexive Schmalband- oder Breitbandpolarisatoren oder Farbfilter, wie z.B. in EP 0 606 940 oder WO 97/35219 beschrieben, oder zur Herstellung von Flüssigkristallpigmenten, wie z.B. in WO 97/30136 beschrieben, eignen, vorgeschlagen. Andere wichtige Einsatzbereiche sind Sicherheitsmarkierungen, wie z.B. in US 5 678 863 beschrieben, oder Heißprägefalten, wie z.B. in GB 2 357 061 beschrieben.

**[0004]** Weiterhin sind im Stand der Technik isomerisierbare RMs bekannt, die bei Photobestrahlung E-Z- oder cis-trans-Isomerisierung zeigen und sind dadurch ihre Form und physikalischen Eigenschaften wie die Doppelbrechung oder, bei chiralen Verbindungen, ihre Chiralität und ihr Verdrillungsvermögen ändern. Derartige photoisomerisierbare RMs wurden beispielsweise für die Herstellung von cholesterischen Polymerfolien mit gemusterten optischen Eigenschaften, die als optische Komponenten wie Farbfilter oder reflexive Breitbandpolarisatoren in Flüssigkristallanzeigen verwendet werden können, vorgeschlagen. Die Herstellung von gemusterten cholesterischen Folien ist beispielsweise in WO 00/34808 beschrieben. Auch lassen sie sich als photoorientierbare Materialien für Anwendungen nutzen, die Photoorientierung durch Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht benutzen, wie die Herstellung von Orientierungsschichten oder optischen Folien mit einem Muster aus Regionen unterschiedlicher Ausrichtung, wie beispielsweise in US 5 602 661 beschrieben. Außerdem wurden photoisomerisierbare RMs zur Verwendung in cholesterischen oder Multidomänen-Flüssigkristallanzeigen vorgeschlagen, wie in WO 98/57223 offenbart.

**[0005]** Es ist bekannt, dass sich RMs enthaltend eine Zimtsäuregruppe als photoisomerisierbare oder photoorientierbare Materialien eignen. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in US 5 770 107 beschrieben.

**[0006]** Die Verbindungen des Standes der Technik sind jedoch oft schwierig zu synthetisieren. Die Zimtsäure-Zwischenprodukte weisen in organischen Lösungsmitteln nur begrenzte Löslichkeit auf, was für die Synthese nachteilig ist. Die Materialien des Standes der Technik können zum Beispiel nicht unter Dean-Stark-Standardbedingungen umgesetzt werden, weil das Material in Dichlormethan DCM unlöslich ist.

**[0007]** Hierdurch entstehen Probleme, weil zur Unterstützung der Löslichkeit des Zwischenproduktes Zimtsäure Mengen an THF zugesetzt werden muss, um die Reaktion stattfinden zu lassen. Dieses Verfahren ist keineswegs optimal, da das Zwischenprodukt auch in THF nur teilweise löslich ist. Beispielsweise können 20 Volumina THF verwendet werden, um das Zimtsäure-Zwischenprodukt umkristallisieren zu lassen. Im Gegensatz hierzu sind die neuen, seitlich substituierten Zimtsäuren (die zur Synthese von Materialien der Formel I verwendet werden), in DCM löslich, wodurch sie unter Dean-Stark-Standardbedingungen umgesetzt werden können.

**[0008]** Es besteht daher ein Bedarf an photoisomerisierbaren oder photoorientierbaren RMs, die einfach in

einem breiten Spektrum an Derivaten zu synthetisieren sind, gute Löslichkeit in DCM aufweisen, einen niedrigen Schmelzpunkt besitzen, das Flüssigkristallphasenverhalten von LC-Mischungen oder polymerisierbaren LC-Mischungen nicht beeinträchtigen und sich für die oben genannten Verwendungszwecke eignen. Die Materialien sollten vorzugsweise einen breiten Flüssigkristallphasen besitzen, insbesondere eine nematische Phase, und mit anderen reaktiven Flüssigkristallmaterialien sehr gut mischbar sein. Auf diese Weise können sie geeignete Werte für die Doppelbrechung  $\Delta n$  im Bereich von vorzugsweise 0 bis 0,4 besitzen.

**[0009]** Es ist das Ziel der Erfindung, photoisomerisierbare und photoorientierbare polymerisierbare mesogene oder Flüssigkristallverbindungen bereitzustellen, welche diese Eigenschaften besitzen, die Nachteile der Verbindungen des Standes der Technik wie oben erörtert jedoch nicht aufweisen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Erweiterung des Spektrums an reaktiven photoisomerisierbaren Verbindungen, die dem Fachmann zur Verfügung stehen.

**[0010]** Es wurde gefunden, dass diese Ziele durch die Bereitstellung von Verbindungen wie in der vorliegenden Erfindung beansprucht erreicht werden können.

#### Definition der Ausdrücke

**[0011]** Der Ausdruck „Folie“, wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, umfasst sowohl selbsttragende, d.h. für sich stehende, Folien, die mehr oder weniger ausgeprägte mechanische Stabilität und Flexibilität zeigen, als auch Beschichtungen oder Schichten auf einem tragenden Substrat oder zwischen zwei Substraten.

**[0012]** Der Ausdruck „mesogene Verbindungen“, wie er vorstehend und im Folgenden verwendet wird, bezeichnet Verbindungen mit einer stab-, latten- oder scheibenförmigen mesogenen Gruppe, d.h. einer Gruppe, welche die Fähigkeit hat, Mesophasenverhalten zu induzieren. Diese Verbindungen brauchen nicht notwendig selber Mesophasenverhalten aufzuweisen. Es ist auch möglich, dass diese Verbindungen nur in Mischungen mit anderen Verbindungen oder wenn die mesogenen Verbindungen oder die sie enthaltenden Mischungen polymerisiert werden, Mesophasenverhalten zeigen. Stab- und lattenförmige mesogene Gruppen sind speziell bevorzugt.

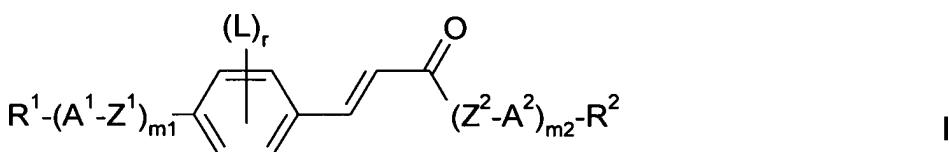
**[0013]** Der Einfachheit halber wird der Ausdruck „Flüssigkristall(LC)-Material“ im Folgenden sowohl für Flüssigkristallmaterialien als auch für mesogene Materialien verwendet, und der Ausdruck „Mesogen“ wird für die mesogenen Gruppen des Materials verwendet.

**[0014]** Polymerisierbare Verbindungen mit einer polymerisierbaren Gruppe werden auch als „monoreaktive“ Verbindungen bezeichnet, Verbindungen mit zwei polymerisierbaren Gruppen als „direaktive“ Verbindungen und Verbindungen mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen als „multireaktive“ Verbindungen. Verbindungen ohne polymerisierbare Gruppe werden auch als „nicht reaktive“ Verbindungen bezeichnet.

**[0015]** Eine polymerisierbare mesogene oder Flüssigkristallverbindung wird auch kurz als „reaktives Mesogen (RM)“ bezeichnet.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0016]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I



$A^1$  und  $A^2$  unabhängig voneinander eine aliphatische oder aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe mit bis zu 20 C-Atomen bedeuten, die auch anellierte Ringe enthalten und unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit  $L$  substituiert sein kann,

$m1$  0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

$m2$  1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

$Z^1$  bis  $Z^4$  unabhängig voneinander  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-NR^0-$ ,  $-NR^0-CO-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-SCH_2-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-CF_2S-$ ,  $-SCF_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CF_2CH_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CR^0-$ ,  $-CY^1=CY^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-COO-$ ,  $-OCO-CH=CH-$  oder eine Einfachbindung bedeuten,

$Y^1$  und  $Y^2$  unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten,

$R^0$  und  $R^{00}$  unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$ , NCS,  $SF_5$  oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist und in dem gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^0-$ ,  $-SiR^0R^{00}-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-OCO-O-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CY^1=CY^2-$  oder  $-C\equiv C-$  so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder P-Sp bedeuten, worin mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  P-Sp bedeutet,

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

Sp eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung bedeutet,

L, bei mehrfachen Auftreten unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen von  $R^1$  außer H besitzt und r 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

**[0017]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

**[0018]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein anisotropes Polymer oder eine anisotrope Polymerfolie erhalten aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I oder aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

**[0019]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer Verbindung der Formel I oder eines daraus hergestellten polymerisierbaren Materials oder Polymers in optischen Folien, Polarisatoren, Kompensatoren, biaxialen Folien, Strahlteilern, Reflexionsfolien, Orientierungsschichten, Farbfiltern, holographischen Elementen, Heißprägefalten, farbigen Abbildungen, dekorativen oder Sicherheitsmarkierungen, Flüssigkristallpigmenten, Klebstoffen, Kunstharzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnostika, in der nicht-linearen Optik, in der optischen Datenspeicherung, als chirale Dotierstoffe, in elektronischen Vorrichtungen wie z.B. Feldeffekttransistoren (FET) als Komponenten integrierter Schaltungen, als Dünnpfilmtransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Tags (Radio Frequency Identification), oder in Halbleiterkomponenten für Anwendungen mit organischen Leuchtdioden (OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtungen von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für photovoltaische oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter oder für elektrophotographische Anwendungen wie elektrophotographische Aufzeichnung.

**[0020]** Die Erfindung betrifft weiterhin eine Flüssigkristallmischung oder ein Polymergel oder -netzwerk enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere niedermolekulare Flüssigkristallverbindungen.

**[0021]** Die Erfindung betrifft weiterhin eine Anzeige, die in ihrer aktiven Schicht mindestens eine Verbindung der Formel I oder eine Flüssigkristallmischung oder ein Polymer enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

**[0022]** Die Verbindungen der Formel I eignen sich besonders für die Verwendung in flüssigkristallinen polymerisierbaren Zusammensetzungen für Anwendungen, die Photoisomerisierung oder -ausrichtung nutzen. Sie brauchen nicht selber Mesophasenverhalten aufzuweisen, sondern können auch in Mischung mit anderen Verbindungen Mesophasenverhalten zeigen. Verbindungen der Formel I mit breiten LC-Phasen sind jedoch speziell bevorzugt. Weiterhin sind die Verbindungen der Formel I Monomere mit hoher Löslichkeit und einfach in breiter Vielfalt zu synthetisieren.

**[0023]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin

–  $m_1 + m_2 = 1$  oder 2,

–  $m_1$  0 bedeutet,

–  $m_2$  1 oder 2 bedeutet,

–  $A^1$  und  $A^2$  eine aromatische Gruppe bedeuten, vorzugsweise wenn  $m_1$  oder  $m_2$  1 bedeutet,

–  $m_2$  1 und  $A^1$  gegebenenfalls substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet,

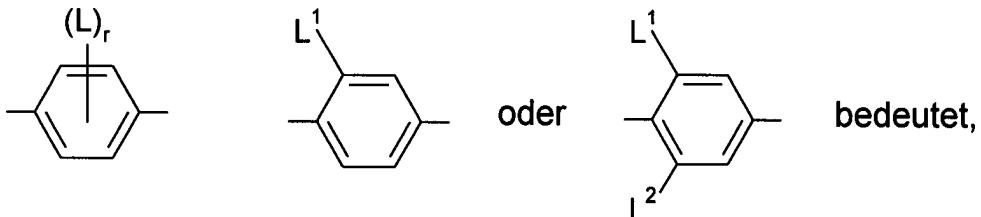
–  $Z^1$  und  $Z^2$  ausgewählt sind aus  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-C\equiv C-$  und  $-CY^1=CY^2-$ ,

– r 1 oder 2 bedeutet,

–  $R^1$  oder  $R^2$  ausgewählt sind aus F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Sulfanylalkyl, Thiocarboxyl, Alkylsulfonyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 C-Atomen, das gegebenenfalls fluoriert ist,

- $R^1P$ -Sp- bedeutet,
- $R^1$  und  $R^2$  P-Sp bedeuten,
- Sp Alkylen mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, das gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch F substituiert ist und worin ein oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$  jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -CH=CH- oder  $-C\equiv C-$  ersetzt sein können,
- Sp eine Einfachbindung bedeutet.

**[0024]** Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin



worin  $L^1$  und  $L^2$  unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von L wie in Formel I oder wie unten angegeben besitzen.

**[0025]** L in Formel I bedeutet vorzugsweise F, Cl, Br, I, CN,  $NO_2$  oder Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy carbonyloxy mit 1 bis 20 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können.

**[0026]** Speziell bevorzugte Gruppen L sind F, Cl, CN,  $NO_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ ,  $COCH_3$ ,  $COC_2H_5$ ,  $COOCH_3$ ,  $COOC_2H_5$ ,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$  oder  $OC_2F_5$ , insbesondere F, Cl, CN,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $OCH_3$ ,  $COCH_3$  oder  $OCF_3$ , ganz bevorzugt F, Cl,  $CH_3$ ,  $OCH_3$  oder  $COCH_3$ .

**[0027]**  $A^1$  und  $A^2$  in Formel I bedeuten vorzugsweise einen aromatischen oder alicyclischen 5- oder 6-Ring oder eine Gruppe, die zwei oder drei anellierte aromatische oder alicyclische 5- oder 6-Ringe enthält, worin diese Ringe auch ein oder mehrere Heteroatome, insbesondere ausgewählt aus N, O und S, enthalten können und auch ein- oder mehrfach durch L substituiert sein können.

**[0028]** Bevorzugte Gruppen  $A^1$  und  $A^2$  in Formel I sind beispielsweise Furan, Pyrrol, Thiophen, Oxazol, Thiazol, Thiadiazol, Imidazol, Phenylen, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, Indan, Naphthalin, Tetrahydronaphthalin, Anthracen und Phenanthren.

**[0029]** Besonders bevorzugt sind  $A^1$  und  $A^2$  ausgewählt aus Furan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Pyrrol-2,5-diyl, 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Indan-2,5-diyl, weiterhin 1,4-Cyclohexylen, in dem zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, wobei diese Gruppen unsubstituiert oder ein oder mehrfach durch L wie oben definiert substituiert sind.

**[0030]** Vorzugsweise enthalten die Gruppen  $(Z^1-A^1)_{m1}$  und  $(A^2-Z^2)_{m2}$  in Formel I nur monocyclische Gruppen  $A^1$  und  $A^2$ . Ganz bevorzugt bedeuten die Gruppen  $-(A^1-Z^1)_{m1-}$  und  $-(Z^2-A^2)_{m2-}$  unabhängig voneinander eine Gruppe mit einem oder zwei fünf- oder sechsgliedrigen Ringen. Die Gruppen  $-(A^1-Z^1)_{m1-}$  und  $-(Z^2-A^2)_{m2-}$  können gleich oder verschieden sein. Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin  $-(A^1-Z^1)_{m1-}$  und  $-(Z^2-A^2)_{m2-}$  verschieden sind.

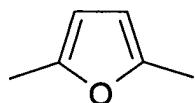
**[0031]** Bevorzugte Unterformeln für die Gruppen  $-(A^1-Z^1)_{m1-}$  und  $-(Z^2-A^2)_{m2-}$  sind unten aufgeführt. Der Einfachheit halber steht Phe in diesen Gruppen für 1,4-Phenylen, Phe L für eine 1,4-Phenylengruppe, die mit 1 bis 4 Gruppen L wie oben definiert substituiert ist, Pyd für Pyridin-2,5-diyl und Pyr für Pyrimidin-2,5-diyl. Die folgende Liste der bevorzugten Gruppen  $-(A^1-Z^1)_{m1-}$  und  $-(Z^2-A^2)_{m2-}$  umfasst die Unterformeln II-1 bis II-16 sowie ihre Spiegelbilder, die über den Rest Z mit der Tolangruppe in Formel I verknüpft sind

|         |      |
|---------|------|
| -Phe-Z- | II-1 |
| -Pyd-Z- | II-2 |
| -Pyr-Z- | II-3 |

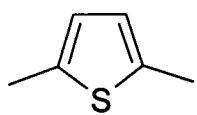
|                 |       |
|-----------------|-------|
| -PheL-Z-        | II-4  |
| -Phe-Z-Phe-Z-   | II-5  |
| -Phe-Z-Pyd-Z-   | II-6  |
| -Pyd-Z-Phe-Z-   | II-7  |
| -Phe-Z-Pyr-Z-   | II-8  |
| -Pyr-Z-Phe-Z-   | II-9  |
| -PheL-Z-Phe-Z-  | II-10 |
| -PheL-Z-Pyd-Z-  | II-11 |
| -PheL-Z-Pyr-Z-  | II-12 |
| -Pyr-Z-Pyd-Z-   | II-13 |
| -Pyd-Z-Pyd-Z-   | II-14 |
| -Pyr-Z-Pyr-Z-   | II-15 |
| -PheL-Z-PheL-Z- | II-16 |

**[0032]** In diesen bevorzugten Gruppen besitzt Z die Bedeutung von Z<sup>1</sup> wie in Formel I angegeben. Vorzugsweise bedeutet Z -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- -C≡C- oder eine Einfachbindung.

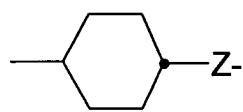
**[0033]** Ganz bevorzugt sind -(A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>)<sub>m1</sub>- und -(Z<sup>2</sup>-A<sup>2</sup>)<sub>m2</sub>- unabhängig voneinander aus den folgenden Formeln und ihren Spiegelbildern, die über den Rest Z mit der Tolangruppe in Formel I verknüpft sind, ausgewählt



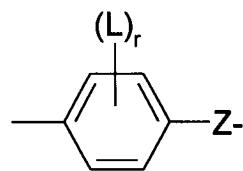
IIa



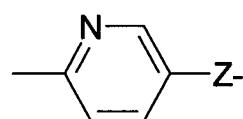
IIb



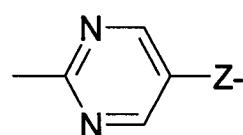
IIc



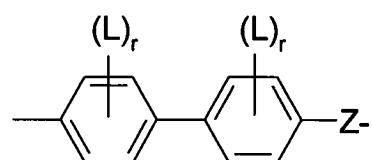
IId



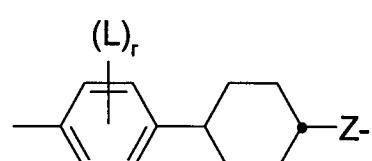
IIe



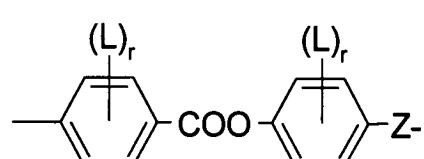
IIff



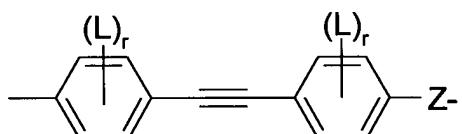
IIg



IIh



IIi

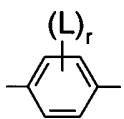


IIk

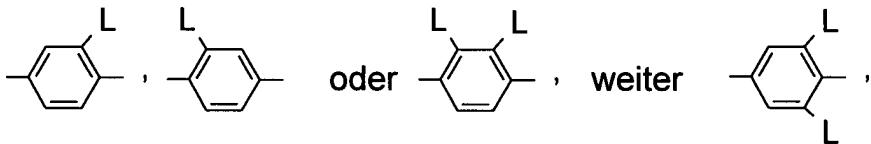
worin Z und L die oben angegebene Bedeutung besitzen und r 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 0, 1 oder 2 bedeutet.

**[0034]** Für die Gruppe  $-(A^1-Z^1)_{m1}-$ , die an die Acetylengruppe in Formel I gebunden ist, bedeutet Z in den bevorzugten Formeln IIa bis IIff vorzugsweise eine Einfachbindung.

**[0035]** Die Gruppe



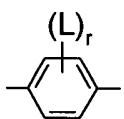
in diesen bevorzugten Formeln bedeutet ganz bevorzugt



wobei L jeweils unabhängig eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

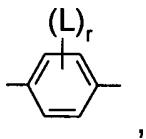
**[0036]** Besonders bevorzugt sind die Unterformeln IIa, IIc, IIf, IIg und IIh, insbesondere die Unterformeln IIa, IId und IIf.

**[0037]** Speziell bevorzugt sind Verbindungen der Formel I die mindestens eine Gruppe

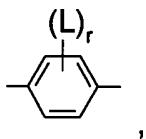


enthalten, worin r 1 bedeutet.

**[0038]** Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel I die mindestens zwei Gruppen



worin r 1 bedeutet, und/oder mindestens eine Gruppe



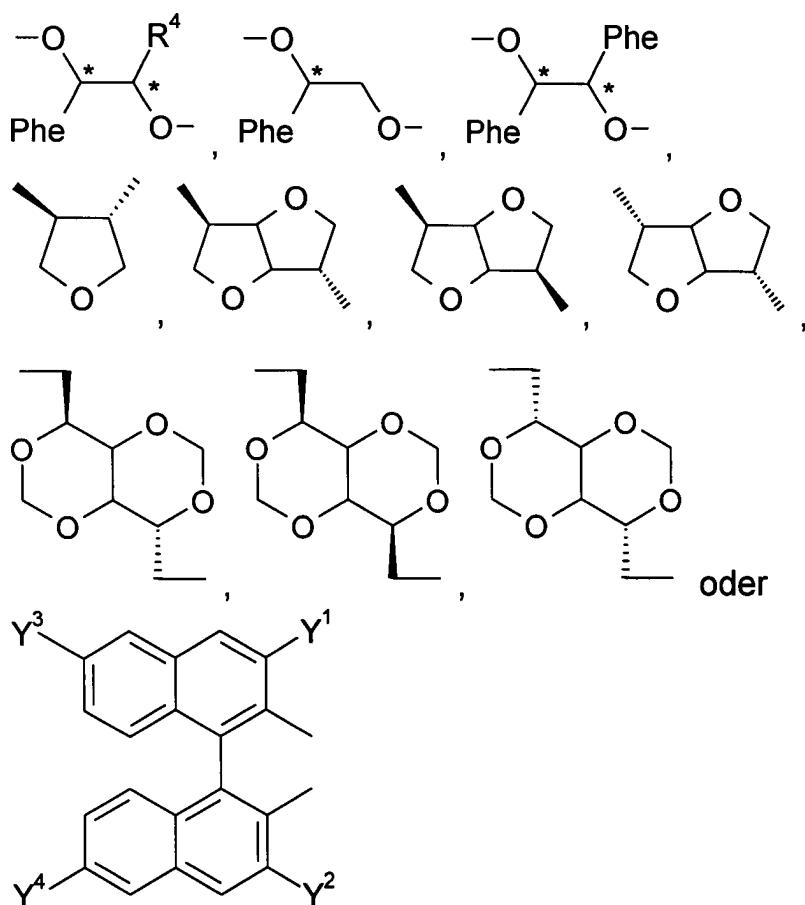
worin r 2 bedeutet, enthalten.

**[0039]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeuten eines oder mehrere von A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> eine bivalente chirale Gruppe oder bilden zusammen mit R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> in Formel I eine chirale Endgruppe.

**[0040]** Bevorzugte chirale Gruppen A<sup>1/2</sup> und A<sup>1/2</sup>-R<sup>1/2</sup> sind beispielsweise Cholesteryl, Terpenoidreste wie z.B. in WO 96/17901 offenbart, vorzugsweise ausgewählt aus Menthyl, Neomenthyl, Campheyl, Pineyl, Terpineyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl, Geraniyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl und Dihydrocitronellyl, insbesondere Menthyl- oder Menthonderivate oder terminale chirale Zuckerderivate, die einen mono- oder bicyclischen Rest mit Pyranose- oder Furanoseringen wie z.B. eine von den in WO 95/16007 offenbarten chiralen Zuckern abgeleitete Gruppe enthalten.

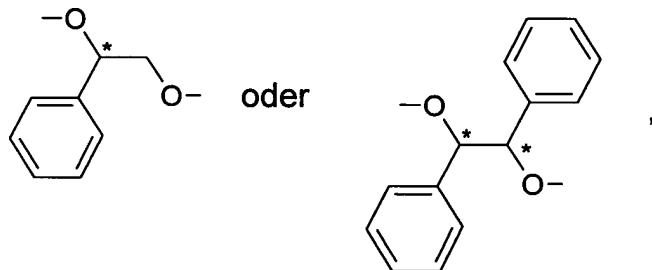
**[0041]** Bevorzugte chirale Gruppen A<sup>1/2</sup> und A<sup>1/2</sup>-R<sup>1/2</sup> sind beispielsweise Cholesteryl oder von Zuckern, Binhaphthylderivaten oder optisch aktiven Glykolen abgeleitete Gruppen, speziell in 1- und oder 2-Position mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiertes Ethan-1,2-diol. Im Falle von Zuckergruppen sind diese vorzugsweise ausgewählt aus mono- und dicyclischen Gruppen, die Pentose- oder Hexoseringe enthalten.

**[0042]** Besonders bevorzugt sind die folgenden Gruppen A<sup>1/2</sup> und A<sup>1/2</sup>-R<sup>1/2</sup>

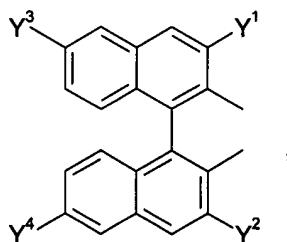


worin Phe die oben angegebene Bedeutung besitzt,  $R^4$  F oder gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  eine der Bedeutungen von  $R^1$  in Formel I besitzen.

**[0043]** Vorzugsweise bedeutet  $A^{1/2}$  oder  $A^{1/2}-R^{1/2}$  Dianhydrosorbitol, substituiertes Ethandiol wie



worin  $R^4$  F,  $CH_3$  oder  $CF_3$  bedeutet,  
oder gegebenenfalls substituiertes Binaphthyl



worin  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  H, F oder gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

**[0044]**  $CY^1=CY^2$  bedeutet vorzugsweise  $-CH=CH-$ ,  $-CH=CF-$ ,  $-CF=CH-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-CH=C(CN)-$  oder  $-C(CN)=CH-$ .

**[0045]** Bedeutet  $R^1$  oder  $R^2$  in Formel I einen Alkyl- oder Alkoxyrest, d.h. wobei die  $CH_2$ -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, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

**[0046]** Oxaalkyl, d.h. wobei eine  $\text{CH}_2$ -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.

**[0047]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  einen Alkylsulfanylrest, d.h. Alkyl, wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die mit der benachbarten Gruppe verknüpft ist, durch -S- ersetzt ist, kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z.B. für Methylsulfanyl, Ethylsulfanyl, Propylsulfanyl, Butylsulfanyl, Pentylsulfanyl, Hexylsulfanyl, Heptylsulfanyl, Octylsulfanyl, weiterhin Nonylsulfanyl, Decylsulfanyl, Undecylsulfanyl oder Dodecylsulfanyl.

**[0048]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  eine Thiocarboxyl- oder Alkylsulfanylcarbonylgruppe, d.h. Alkyl, wobei die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die mit der angrenzenden Gruppe verknüpft ist, durch -CO-S- oder -S-CO- ersetzt ist, kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z.B. für Thioacetyl, Thiopropionyl, Thiobutyryl, Thiopentanoyl, Thiohexanoyl, Thioheptanoyl, Thiooctanoyl, Methylsulfanylcarbonyl, Ethylsulfanylcarbonyl, Propylsulfanylcarbonyl, Butylsulfanylcarbonyl, Pentylsulfanylcarbonyl, Hexylsulfanylcarbonyl oder Heptylsulfanylcarbonyl.

**[0049]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  eine Alkylsulfonylgruppe, d.h. Alkyl, worin die  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die an die benachbarte Gruppe angrenzt, durch eine Sulfonylgruppe  $-\text{SO}_2-$  ersetzt ist, kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig und weist 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z.B. für Methylsulfon, Ethylsulfon, Propylsulfon, Butylsulfon, Pentylsulfon, Hexylsulfon, Heptylsulfon oder Octylsulfon, weiterhin Nonylsulfon, Decylsulfon, Undecylsulfon oder Dodecylsulfon.

**[0050]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe, worin eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -CH=CH- ersetzt sind, kann diese geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig und weist 2 bis 10 C-Atome auf und steht somit vorzugsweise für Vinyl, Prop-1- oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

**[0051]** Speziell bevorzugte Alkenylgruppen sind  $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1 E-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-5-Alkenyl}$  und  $\text{C}_7\text{-6-Alkenyl}$ , insbesondere  $\text{C}_2\text{-C}_7\text{-1 E-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_4\text{-C}_7\text{-3E-Alkenyl}$  und  $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-4-Alkenyl}$ . Beispiele für besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Heptenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 C-Atomen sind im Allgemeinen bevorzugt.

**[0052]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe, worin eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, grenzen diese Reste vorzugsweise aneinander. Somit bilden diese Reste zusammen eine Carbonyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise ist diese Gruppe geradkettig und weist 2 bis 6 C-Atome auf.

**[0053]** Somit steht sie vorzugsweise für Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

**[0054]** Bedeutet  $\text{R}^1$  oder  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe, worin zwei oder mehr  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -COO- ersetzt sind, kann sie geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist sie geradkettig und weist 3 bis 12 C-Atome auf. Sie steht somit vorzugsweise für Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl,

8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

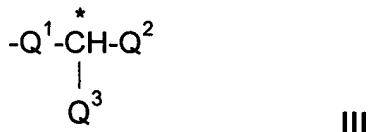
**[0055]** Bedeutet R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine Alkyl- oder Alkenylgruppe, die einfach durch CN oder CF<sub>3</sub> substituiert ist, so ist sie vorzugsweise geradkettig. Die Substituierung durch CN oder CF<sub>3</sub> kann in jeder gewünschten Position vorliegen.

**[0056]** Bedeutet R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine Alkyl- oder Alkenylgruppe, die mindestens einfach durch Halogen substituiert ist, so ist sie vorzugsweise geradkettig. Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl, bei mehrfacher Substituierung vorzugsweise F. Die sich ergebenden Gruppen umfassen auch perfluorierte Gruppen. Bei einfacher Substituierung kann der F- oder Cl-Substituent in jeder gewünschten Position vorliegen, befindet sich jedoch vorzugsweise in  $\omega$ -Position. Beispiele speziell bevorzugter geradkettiger Gruppen mit einem terminalen F-Substituenten sind Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen für F sind jedoch nicht ausgeschlossen.

**[0057]** Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl.

**[0058]** In Formel I können R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> eine polare oder eine nicht polare Gruppe bedeuten. Bei einer polaren Gruppe ist sie ausgewählt aus CN, SF<sub>5</sub>, Halogen, OCH<sub>3</sub>, SCN, COR<sup>5</sup>, COOR<sup>5</sup> oder einer monooligo- oder polyfluorierten Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. R<sup>5</sup> bedeutet gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen. Speziell bevorzugte polare Gruppen sind ausgewählt aus F, Cl, CN, OCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> und OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, insbesondere F, Cl, CN, CF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub> und OCF<sub>3</sub>. Bei einer nicht polaren Gruppe bedeutet sie vorzugsweise Alkyl mit bis zu 15 C-Atomen oder Alkoxy mit 2 bis 15 C-Atomen.

**[0059]** R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> können in Formel I eine achirale oder eine chirale Gruppe bedeuten. Bei einer chiralen Gruppe ist sie vorzugsweise ausgewählt aus der Formel III:



worin

Q<sup>1</sup> eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 9 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 durch F, Cl, Br 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> F, Cl, Br, CN oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe wie für Q<sup>2</sup> definiert bedeutet, aber von Q<sup>2</sup> verschieden ist.

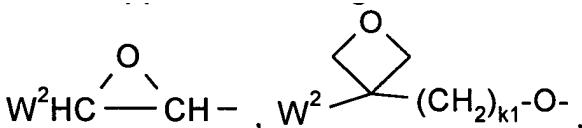
**[0060]** Wenn Q<sup>1</sup> in Formel III eine Alkylenoxygruppe bedeutet, dann ist das O-Atom vorzugsweise dem chiralen C-Atom benachbart.

**[0061]** Bevorzugte chirale Gruppen der Formel III sind 2-Alkyl, 2-Alkoxy, 2-Methylalkyl, 2-Methylalkoxy, 2-Fluoralkyl, 2-Fluoralkoxy, 2-(2-Ethin)-alkyl, 2-(2-Ethin)-alkoxy, 1,1,1-Trifluor-2-alkyl und 1,1,1-Trifluor-2-alkoxy.

**[0062]** Besonders bevorzugte chirale Gruppen sind z.B. 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentenoxy, 3-Methylpentenoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxy carbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleroyloxy, 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-Fluoroctyloxy, 2-Fluordecyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-octyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-octyl, 2-Fluormethyloctyloxy. Ganz bevorzugt sind 2-Hexyl, 2-Octyl, 2-Octyloxy, 1,1,1-Trifluor-2-hexyl, 1,1,1-Trifluor-2-octyl und 1,1,1-Trifluor-2-octyloxy.

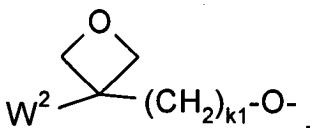
**[0063]** Zusätzlich können beispielsweise Verbindungen der Formel I mit einer achiralen verzweigten Gruppe  $R^1$  oder  $R^2$  manchmal von Bedeutung sein, da sie die Kristallisationsneigung verringern. Derartige verzweigte Gruppen enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Als achirale verzweigte Gruppen sind Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl), Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

**[0064]** Die polymerisierbare oder reaktive Gruppe P ist vorzugsweise ausgewählt aus  $CH_2=CW^1-COO-$ ,

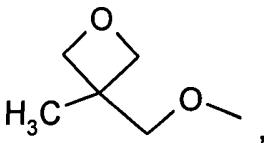


$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$ ,  $CH_3-CH=CH-O-$ ,  $(CH_2=CH)CH-O-CO-$ ,  $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-O-CO-$ ,  $(CH_2=CH)_2CH-O-$ ,  $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$ ,  $NO-CW^2W^3-$ ,  $HS-CW^2W^3-$ ,  $HW^2N-$ ,  $HO-CW^2W^3-NH-$ ,  $CH_2=CW^1-CO-NH-$ ,  $CH_2=CH-(COO)_{k1}-Phe-(O)_{k2}-$ ,  $Phe-CH=CH-$ ,  $HOOC-$ ,  $OCN-$ , und  $W^4W^5W^6Si-$ , wobei  $W^1$  H, Cl, CN, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Cl oder  $CH_3$  bedeutet,  $W^2$  und  $W^3$  unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten,  $W^4$ ,  $W^5$  und  $W^6$  unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, Phe 1,4-Phenylen bedeutet und  $k_1$  und  $k_2$  unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

**[0065]** Speziell bevorzugt bedeutet P eine Gruppe ohne Carbonylteil, vorzugsweise ausgewählt aus



$CH_2=CW^2-(O)_{k1}-$  und  $CH_3-CH=CH-O-$  wie oben definiert, ganz bevorzugt eine Vinylgruppe  $CH_2=CH-$ , eine Vinylethergruppe  $CH_2=CH-O-$ , eine Propenylethergruppe  $CH_3-CH=CH-O-$  oder eine Oxetangruppe der Formel



am meisten bevorzugt eine Vinylethergruppe.

**[0066]** Was die Spacergruppe Sp betrifft, so lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Spacergruppe Sp hat vorzugsweise die Formel  $Sp'-X$ , so dass P-Sp für P- $Sp'-X$  steht, worin

$Sp'$  Alkylen mit bis zu 30 C-Atomen bedeutet, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^0-$ ,  $-SiR^0R^{00}-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-OCO-O-$ ,  $-S-CO-$ ,  $-CO-S-$ ,  $-CH=CH-$  oder  $-C\equiv C-$  so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,  $X-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-O-COO-$ ,  $-CO-NR^0-$ ,  $-NR^0-CO-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-SCH_2-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-CF_2S-$ ,  $-SCF_2-$ ,  $-CF_2CH_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CR^0-$ ,  $-CY^1=CY^2-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CH=CH-COO-$ ,  $-OCO-CH=CH-$  oder eine Einfachbindung bedeutet und  $R^0$ ,  $R^{00}$ ,  $Y^1$  und  $Y^2$  eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

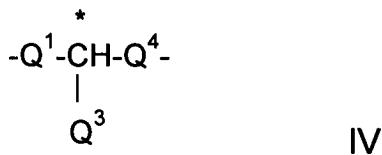
**[0067]** X bedeutet vorzugsweise  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-SCH_2-$ ,  $-CH_2S-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ ,  $-CF_2S-$ ,  $-SCF_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CF_2CH_2-$ ,  $-CH_2CF_2-$ ,  $-CF_2CF_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=N-$ ,  $-CH=CR^0-$ ,  $-CX^1=CX^2-$ ,  $-C\equiv C-$  oder eine Einfachbindung, insbesondere  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-CX^1=CX^2-$  oder eine Einfachbindung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet X eine Gruppe, die in der Lage ist, ein konjugiertes System zu bilden, wie  $-C\equiv C-$  oder  $-CX^1=CX^2-$ , oder eine Einfachbindung.

**[0068]** Typische Gruppen  $Sp'$  sind beispielsweise  $-(CH_2)_p-$ ,  $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$  oder  $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$  oder  $-(SiR^0R^{00}-O)_p$ , wobei p eine ganze Zahl von 2 bis 12 und q eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet und  $R^0$  und  $R^{00}$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

**[0069]** Bevorzugte Gruppen  $Sp'$  sind z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen,

Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-thioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

**[0070]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet Sp' eine chirale Gruppe der Formel IV:



worin

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

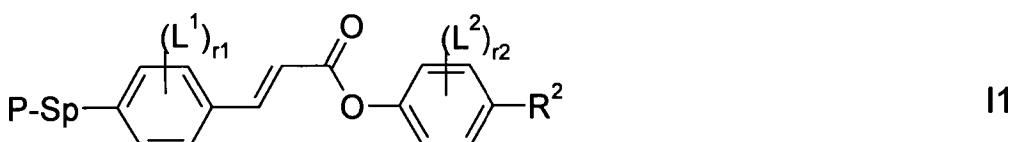
Q<sup>4</sup> eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q<sup>1</sup> verschieden ist,

wobei Q<sup>1</sup> mit der polymerisierbaren Gruppe P verknüpft ist.

**[0071]** Weiter bevorzugt sind Verbindungen mit einer oder zwei Gruppen P- Sp-, worin Sp eine Einfachbindung bedeutet.

**[0072]** Bei Verbindungen mit zwei Gruppen P-Sp- kann jede der beiden polymerisierbaren Gruppen P und der beiden Spacergruppen Sp gleich oder verschieden sein.

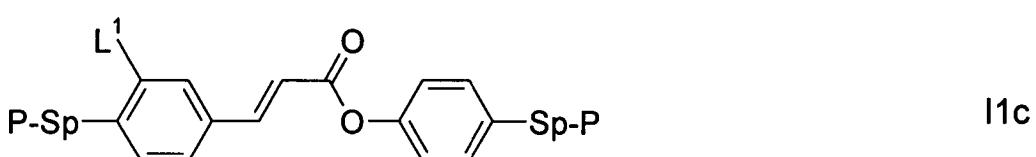
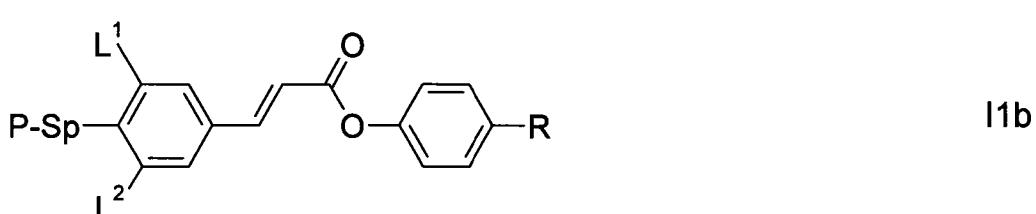
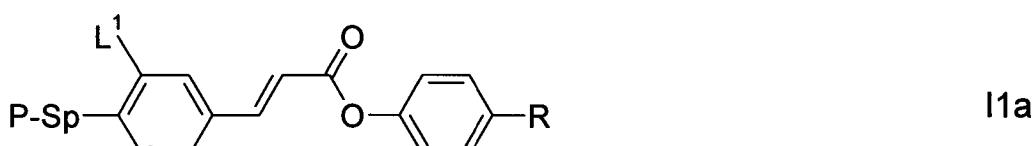
**[0073]** Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der folgenden Formel

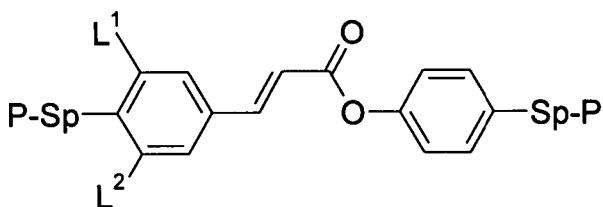


worin P, Sp und R<sup>2</sup> die Bedeutungen der Formel I besitzen, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von L wie oben angegeben besitzen, r1 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und r2 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

**[0074]** Besonders bevorzugt sind Verbindungen der obigen Formeln, worin R<sup>2</sup> P-Sp-X bedeutet, weiterhin diejenigen, worin R<sup>2</sup> F, Cl, CN oder gegebenenfalls fluoriertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet. Weiter bevorzugt sind Verbindungen, worin r1 1 oder 2 und r2 0, 1 oder 2 bedeutet.

**[0075]** Speziell bevorzugte Verbindungen der Formel I1 sind die folgenden





I1d

worin R eine der Bedeutungen von R<sup>2</sup> außer P-Sp besitzt und vorzugsweise Cl, CN oder Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet, P-Sp die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise F, Cl, CN, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> oder OCF<sub>3</sub> bedeuten.

**[0076]** Die Verbindungen der Formel I können nach oder in Analogie zu Verfahren synthetisiert werden, die an sich bekannt und die in Standardwerken der organischen Chemie wie z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind. Einige spezifische Herstellungsmethoden sind den Beispielen zu entnehmen.

**[0077]** Die Verbindungen der Formel I und sie enthaltende polymerisierbare Flüssigkristallmischungen eignen sich zur Herstellung von anisotropen Polymerfolien oder -beschichtungen.

**[0078]** Zur Herstellung von anisotropen Polymerfolien sollte die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung mindestens eine polymerisierbare Verbindung enthalten, bei der es sich um eine Verbindung der Formel I oder eine zusätzliche polymerisierbare mesogene oder flüssigkristalline Verbindung handeln kann.

**[0079]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das polymerisierbare Material mindestens eine di- oder multireaktive achirale polymerisierbare mesogene Verbindung und mindestens eine monoreaktive achirale polymerisierbare mesogene Verbindung.

**[0080]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das polymerisierbare Material mindestens eine zwei monoreaktive achirale polymerisierbare mesogene Verbindungen.

**[0081]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das polymerisierbare Material mindestens eine di- oder multireaktive chirale polymerisierbare mesogene Verbindung und mindestens eine mono-, di- oder multireaktive achirale polymerisierbare mesogene Verbindung.

**[0082]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das polymerisierbare Material mindestens eine monoreaktive chirale polymerisierbare mesogene Verbindung und mindestens eine mono-, di- oder multireaktive achirale polymerisierbare mesogene Verbindung.

**[0083]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält das polymerisierbare Material mindestens eine nicht reaktive chirale Verbindung und mindestens eine mono-, di- oder multireaktive polymerisierbare mesogene Verbindung.

**[0084]** Bei Vorhandensein von di- oder multireaktiven Verbindungen im polymerisierbaren Material bildet sich ein dreidimensionales Polymernetzwerk. Eine optische Verzögerungsfolie, die aus einem solchen Netzwerk hergestellt wird, ist selbsttragend und zeigt eine hohe mechanische und thermische Stabilität und eine geringe Temperaturabhängigkeit ihrer physikalischen und optischen Eigenschaften.

**[0085]** Durch Variieren der Konzentration der di- und multireaktiven Verbindungen lassen sich die Vernetzungsdichte der Polymerfolie und damit ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur, die auch für die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften der optischen Verzögerungsfolie wichtig ist, die thermische und mechanische Stabilität oder die Lösungsmittelbeständigkeit leicht einstellen.

**[0086]** Eine bevorzugte polymerisierbare LC-Mischung enthält

- 5 bis 100 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
- 0–80 %, vorzugsweise 5 bis 50 % einer oder mehrerer direktiver achiraler mesogener Verbindungen,
- 5–80 %, vorzugsweise 5 bis 70 % einer oder mehrerer monoreaktiver achiraler mesogener Verbindungen,
- 0–80 %, vorzugsweise 5 bis 50 % einer oder mehrerer mono- oder direktiver chiraler mesogener Verbindungen und/oder 0–20 % einer oder mehrerer nicht reaktiver chiraler Verbindungen, die auch mesogen sein

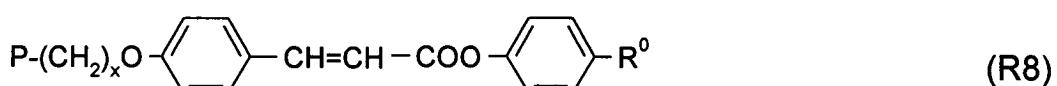
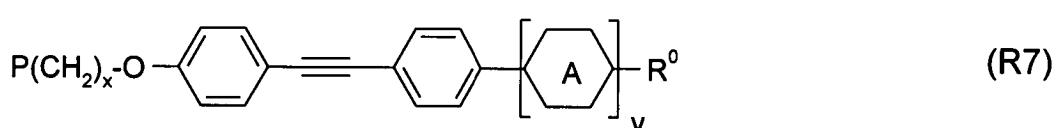
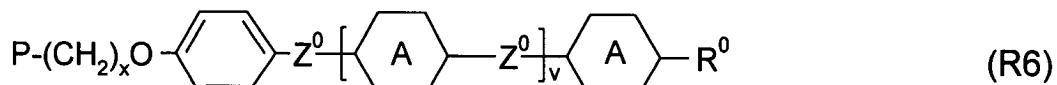
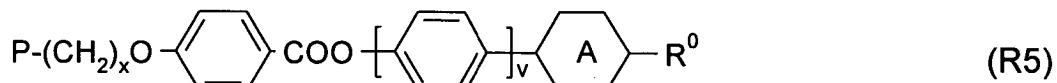
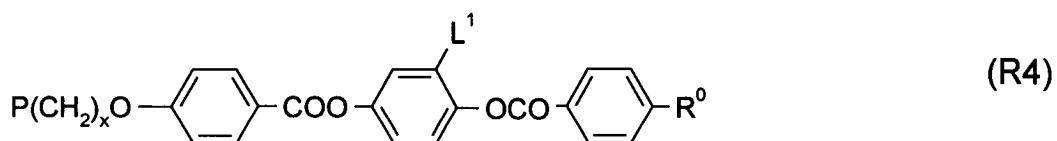
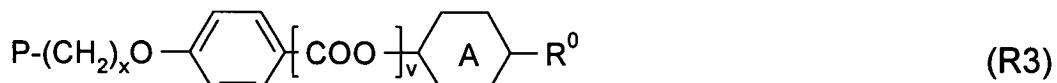
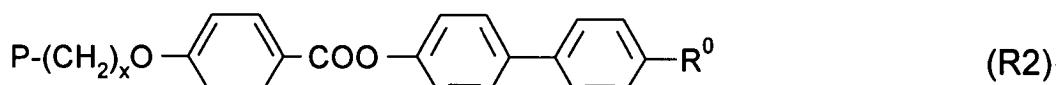
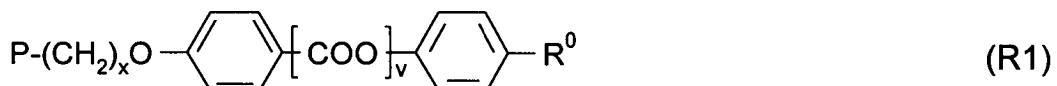
können,

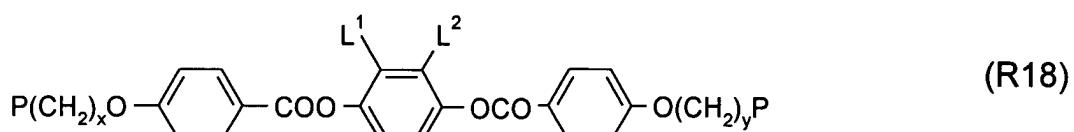
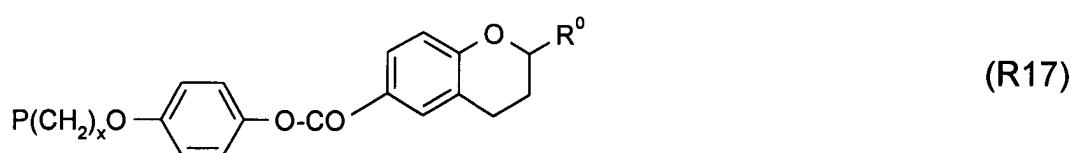
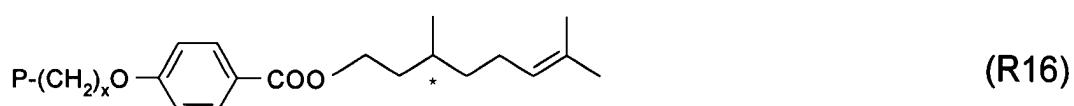
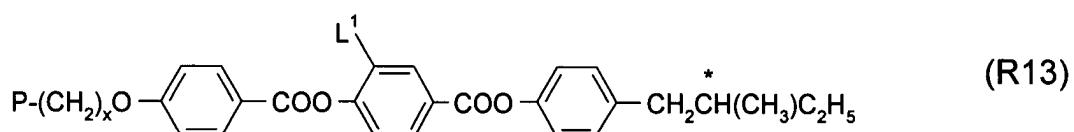
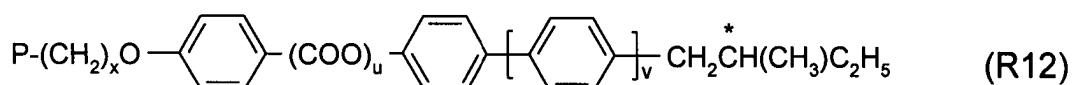
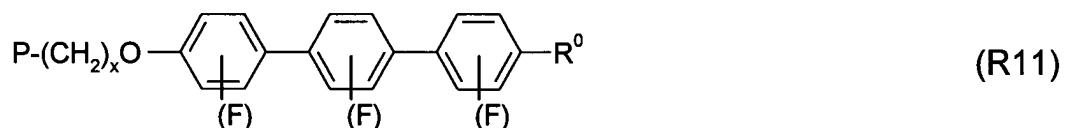
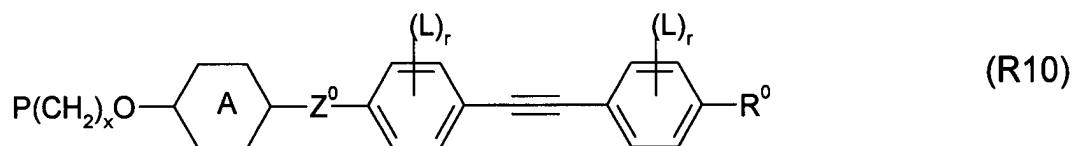
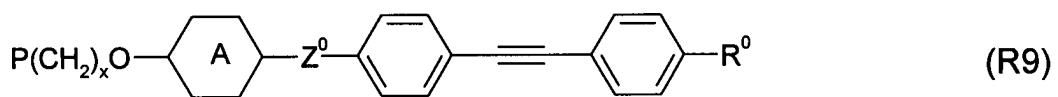
- 0 bis 15 %, vorzugsweise 0,1 bis 10 %, ganz bevorzugt 0,5 bis 5 % eines oder mehrerer Photoinitiatoren, von denen vorzugsweise mindestens einer ein Flüssigkristallphotoinitiatoren ist,
- 0 bis 10 % eines oder mehrerer Kettenübertragungsmittel,
- 0 bis 3 % eines oder mehrerer nicht reaktiver, monoreaktiver, di- oder multireaktiver Tenside.

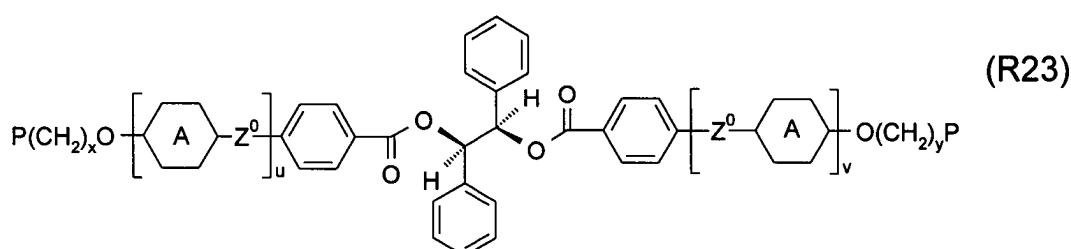
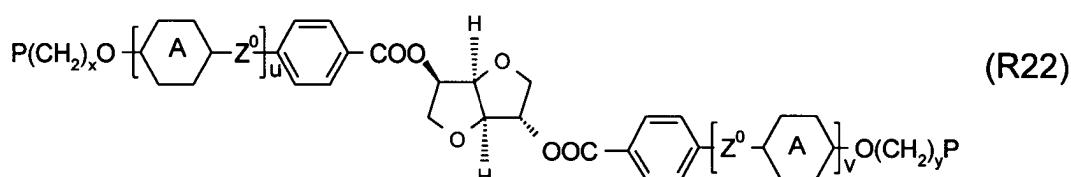
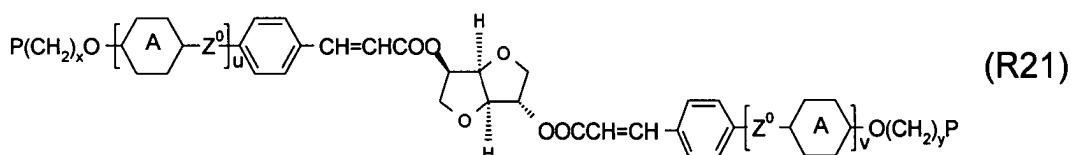
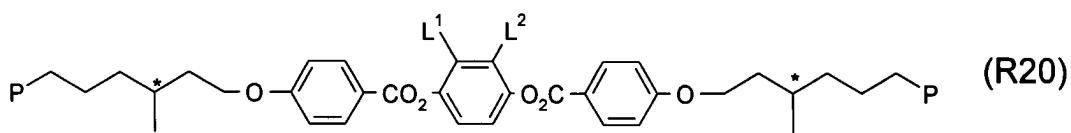
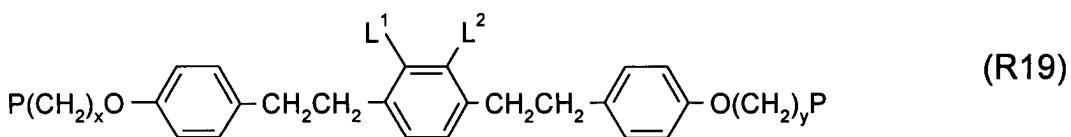
**[0087]** Für die vorliegende Erfindung verwendete polymerisierbare mesogene mono-, di- und multireaktive Verbindungen können nach Verfahren hergestellt werden, die an sich bekannt sind und die beispielsweise in Standardwerken der organischen Chemie wie z.B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind.

**[0088]** Beispiele geeigneter polymerisierbarer mesogener Verbindungen, die als Monomere oder Comonomere in einer erfindungsgemäßen polymerisierbaren LC-Mischung verwendet werden können, werden z.B. in WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586, WO 97/00600 und GB 2 351 734 offenbart. Die in diesen Dokumenten offenbarten Verbindungen sind jedoch lediglich als Beispiele zu betrachten, die den Umfang dieser Erfindung nicht einschränken.

**[0089]** Beispiele besonders nützlicher chiraler und achiraler polymerisierbarer mesogener Verbindungen (reaktiver Mesogene) sind in den folgenden Listen aufgeführt, die jedoch nur erläuternd zu verstehen ist und die vorliegende Erfindung in keinerlei Weise einschränken soll:







**[0090]** In den obigen Formeln bedeutet  $P$  eine polymerisierbare Gruppe, vorzugsweise eine Acryl-, Methacryl-, Vinyl-, Vinyloxy-, Propenylether-, Epoxy-, Oxetan- oder Styrylgruppe,  $x$  und  $y$  bedeuten gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 1 bis 12,  $A$  bedeutet 1,4-Phenylen, das gegebenenfalls durch  $L^1$  mono-, di- oder trisubstituiert ist, oder 1,4-Cyclohexylen,  $u$  und  $v$  bedeuten unabhängig voneinander 0 oder 1,  $Z^0$  bedeutet  $-\text{COO-}$ ,  $-\text{OCO-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH-}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$  oder eine Einfachbindung,  $R^0$  bedeutet eine polare Gruppe oder eine unpolare Gruppe,  $T$  steht für einen Terpenoidrest wie z.B. Menthyl,  $\text{Chol}$  steht für eine Cholesterylgruppe,  $L$ ,  $L^1$  und  $L^2$  bedeuten unabhängig voneinander  $H$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $CN$  oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl-, Alkylcarbonyloxy-, Alkoxy carbonyl- oder Alkoxy carbonyloxygruppe mit 1 bis 7 C-Atomen und  $r$  bedeutet 0, 1, 2, 3 oder 4. Die Phenylringe sind in den obigen Formeln gegebenenfalls durch 1, 2, 3 oder 4 Gruppen  $L$  substituiert.

**[0091]** Der Ausdruck „polare Gruppe“ bezeichnet in diesem Zusammenhang eine Gruppe, die ausgewählt ist aus  $F$ ,  $Cl$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ ,  $OH$ ,  $OCH_3$ ,  $OCN$ ,  $SCN$ , einer gegebenenfalls fluorierten Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Alkylcarbonyloxy- oder Alkoxy carbonyloxygruppe mit bis zu 4 C-Atomen oder einer mono- oligo- oder polyfluorierten Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen. Der Ausdruck „unpolare Gruppe“ bezeichnet eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl-, Alkylcarbonyloxy- oder Alkoxy carbonyloxygruppe mit 1 oder mehr, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen, die nicht von der obigen Definition für „polare Gruppe“ umfasst wird.

**[0092]** Geeignete chirale Dotierstoffe können z.B. aus den im Handel erhältlichen R- oder S-811, R- oder S-1011, R- oder S-2011, R- oder S-3011, R- oder S-4011, R- oder S-5011 oder CB 15 (Fa. Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) ausgewählt werden. Ganz bevorzugt sind chirale Verbindungen mit hohem helikalem Verdrillungsvermögen (helical twisting power – HTP), insbesondere Verbindungen mit einer Sorbitolgruppe wie in WO 98/00428 beschrieben, Verbindungen mit einer Hydrobenzoingruppe wie in GB 2 328 207 beschrieben, chirale Binaphthylderivate wie in WO 02/94805 beschrieben, chirale Binaphtholacetalderivate wie in WO

02/34739 beschrieben, chirale TADDOL-Derivate wie in WO 02/06265 beschrieben und chirale Verbindungen mit mindestens einer fluorierten Verknüpfungsgruppe und einer terminalen oder zentralen chiralen Gruppe wie in WO 02/06196 und WO 02/06195 beschrieben.

**[0093]** Bei der Photostrahlung, die zum Auslösen der Photoisomerisierung der Verbindungen der Formel I verwendet wird, handelt es sich vorzugsweise um UV-Strahlung mit einer Wellenlänge im UV-A-Bereich (320–400 nm) oder mit einer Wellenlänge von 365 nm.

**[0094]** Zur Herstellung einer Polymerfolie wird das polymerisierbare LC-Material vorzugsweise schichtförmig auf ein Substrat aufgetragen, in eine uniforme Ausrichtung orientiert und zur permanenten Fixierung der cholesterischen Struktur polymerisiert. Als Substrat lässt sich beispielsweise eine Glas- oder Quarzplatte oder eine Kunststofffolie verwenden. Es ist auch möglich, vor und/oder 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 Härteln mit aktinischer Strahlung zwei Substrate, so muss mindestens ein Substrat für die bei der Polymerisation verwendete aktinische Strahlung durchlässig sein. Man kann isotrope oder doppelbrechende Substrate verwenden. Wenn das Substrat nach der Polymerisation nicht von der polymerisierten Folie entfernt wird, verwendet man vorzugsweise isotrope Substrate.

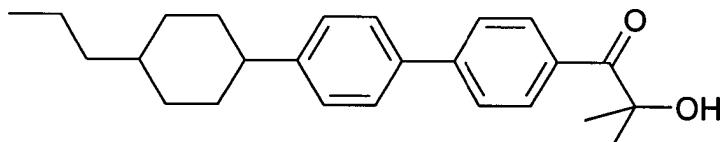
**[0095]** Vorzugsweise ist mindestens ein Substrat ein Kunststoffsubstrat, wie beispielsweise eine Folie aus Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylennaphthalat (PEN), aus Polyvinylalkohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC), speziell bevorzugt eine PET- oder eine TAC-Folie. Als doppelbrechendes Substrat kann man beispielsweise eine uniaxial verstreckte Kunststofffolie verwenden. PET-Folien sind z.B. unter dem Handelsnamen Melinex® von DuPont Teijin Films im Handel erhältlich.

**[0096]** Das polymerisierbare Material kann auch in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösung wird dann schichtförmig auf das Substrat aufgetragen, z.B. durch Aufschleudern oder andere bekannte Techniken, und das Lösungsmittel vor der Polymerisation abgedampft. In den meisten Fällen ist es zweckmäßig, die Mischung zu erhitzen, um das Verdampfen des Lösungsmittels zu erleichtern.

**[0097]** Polymerisation des LC-Materials findet bevorzugt durch Einwirkung von Hitze oder aktinischer Strahlung statt. 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. Vorzugsweise wird die Polymerisation durch Photobestrahlung, insbesondere mit UV-Licht, ganz bevorzugt mit linear polarisiertem UV-Licht durchgeführt. Als Quelle für aktinische Strahlung lässt sich z.B. eine einzelne UV-Lampe oder ein Satz von UV-Lampen verwenden. Bei Verwendung einer hohen Lampenstärke kann die Härtungszeit verkürzt werden. Eine andere mögliche Quelle für Photostrahlung ist ein Laser, wie z.B. ein UV-Laser, ein IR-Laser oder ein sichtbarer Laser.

**[0098]** Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart eines Initiators durchgeführt, der bei der Wellenlänge der aktinischen Strahlung absorbiert. Beim Polymerisieren mit UV-Licht kann man zum Beispiel einen Photoinitiator verwenden, der unter UV-Bestrahlung zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisationsreaktion initiieren. UV-Photoinitiatoren, insbesondere radikalische UV-Photoinitiatoren sind bevorzugt.

**[0099]** Vorzugsweise enthält die polymerisierbare Mischung einen oder mehrere konventionelle oder Flüssigkristallphotoinitiatoren. Als Standardphotoinitiator für die radikalische Polymerisation können z.B. die im Handel erhältlichen Irgacure® 651, Irgacure® 184, Darocure® 1173 oder Darocure® 4205 (alle Fa. Ciba Geigy AG) verwendet werden, während man bei der kationischen Photopolymerisation das im Handel erhältliche UVI 6974 (Union Carbide) verwenden kann. Als LC-Photoinitiator kann beispielsweise eine der in EP-A-1388538 offenbarten Verbindungen oder die folgende Verbindung verwendet werden:



**[0100]** Die Härtungszeit hängt unter anderem von der Reaktionsbereitschaft des polymerisierbaren Materials, der Dicke der aufgetragenen Schicht, der Art des Polymerisationsinitiators und der Stärke der UV-Lampe ab. Die erfindungsgemäße Härtungszeit ist vorzugsweise nicht länger als 10 Minuten, besonders bevorzugt nicht

länger als 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt kürzer als 2 Minuten. Für die Massenproduktion werden kurze Härtungszeiten von 3 Minuten oder weniger, ganz bevorzugt von 1 Minute oder weniger, insbesondere von 30 Sekunden oder weniger bevorzugt.

**[0101]** Das polymerisierbare LC-Material kann zusätzlich eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten enthalten, wie beispielsweise Katalysatoren, Sensibilisierer, Stabilisatoren, Kettenübertragungsregler, Inhibitoren, Beschleuniger, co-reagierende Monomere, oberflächenaktive Verbindungen, Schmier-, Netz-, Dispergier-, Hydrophobier- und Haftmittel, Fließverbesserer, Entschäumer, Entgasungs- und Verdünnungsmittel, Reaktiwerdünnner, Hilfsstoffe, Farbmittel, Farbstoffe oder Pigmente.

**[0102]** Die Mischung kann auch einen oder mehrere Farbstoffe mit einem auf die Wellenlänge der für die Polymerisation verwendeten Strahlung eingestellten Absorptionsmaximum enthalten, insbesondere UV-Farbstoffe wie z.B. 4,4'-Azoxyanisol oder das im Handel erhältliche Tinuvin (Fa. Ciba AG, Basel, Schweiz).

**[0103]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Mischung aus polymerisierbaren Material bis zu 70 %, bevorzugt 1 bis 50 einer oder mehrerer nicht mesogener Verbindungen mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe. Typische Beispiele sind Alkylacrylate oder -methacrylate.

**[0104]** Um die Vernetzung der Polymere zu erhöhen, ist es auch möglich, dem polymerisierbaren LC-Material alternativ oder zusätzlich zu den di- oder multireaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen bis zu 20 % einer oder mehrerer nicht mesogener Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen zuzusetzen, um die Vernetzung des Polymers zu erhöhen. Typische Beispiele direktiver nicht mesogener Monomere sind Alkyldiacrylate oder -methacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen.

**[0105]** Typische Beispiele multireaktiver nicht mesogener Monomere sind Trimethylpropantrimethacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat.

**[0106]** Es ist auch möglich, dem polymerisierbaren Material einen oder mehrere Kettenübertragungsregler zuzugeben, um die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerfolie zu verändern. Speziell bevorzugt sind Thiolverbindungen wie monofunktionelle Thiolverbindungen, wie z.B. Dodecanthiol, oder multifunktionelle Thiolverbindungen, wie z.B. Trimethylpropan-tri(3-mercaptopropionat), ganz bevorzugt mesogene oder flüssigkristalline Thiolverbindungen, wie sie z.B. in WO 96/12209, WO 96/25470 oder US 6 420 001 offenbart werden. Mit der Zugabe eines Kettenübertragungsreglers kann die Länge der freien Polymerketten und/oder die Länge der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungen in der erfindungsgemäßen Polymerfolie gesteuert werden. Erhöht man die Menge an Kettenübertragungsregler, so nimmt die Polymerkettenlänge in der erhaltenen Polymerfolie ab.

**[0107]** Bei der Herstellung einer Polymerfolie ist es normalerweise erforderlich, eine uniforme Orientierung des polymerisierbaren Materials zu erzielen. So erfordern beispielsweise einige Verwendungszwecke eine planare Orientierung, d.h. worin bei einem achiralen Material der LC-Direktor parallel zur Folienebene oder bei einem cholesterischen Material die cholesterische Helixachse weitgehend senkrecht zur Folienebene ausgerichtet ist. Planare Orientierung lässt sich beispielsweise durch Scheren des Materials, z.B. mit einer Rakel, erreichen. Es ist auch möglich, auf mindestens eines der Substrate eine Orientierungsschicht, z.B. eine Schicht aus geriebenem Polyimid oder gesputtertem  $\text{SiO}_x$ , aufzubringen. Planare Orientierung ist auch durch Reiben des Substrates ohne Aufbringen einer weiteren Orientierungsschicht zu erreichen, z.B. mit einem Reibtuch oder einer Reibwalze. Planare Orientierung mit geringem Neigungswinkel lässt sich auch erreichen, indem man das polymerisierbare mesogene Material mit einem oder mehreren Tensiden versetzt. Geeignete Tenside sind beispielsweise in J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1, 1-77 (1981) beschrieben. Besonders bevorzugt sind nichtionische Tenside, z.B. nichtionische Fluorkohlenstofftenside, wie das im Handel erhältliche Fluorad® (Fa. 3M) oder Zonyl FSN® (Fa. DuPont) oder polymerisierbare Tenside, wie sie in EP 1 256 617 A1 offenbart sind. Weiterhin bevorzugt sind Multiblock-Tenside wie in GB 2 383 040 A offenbart.

**[0108]** In einigen Fällen ist das Aufbringen eines zweiten Substrates vorteilhaft, um die Orientierung zu unterstützen und um Sauerstoff auszuschließen, der die Polymerisation hemmen könnte. Alternativ kann die Härtung unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden. Bei Verwendung geeigneter Photoinitiatoren und hoher UV-Lampenstärke ist jedoch auch eine Härtung an der Luft möglich. Bei Verwendung eines kationischen Photoinitiators ist Sauerstoffausschluss meistens nicht erforderlich, Wasser sollte jedoch ausgeschlossen werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation des polymerisierbaren Materials unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

**[0109]** Weiterhin eignen die Verbindungen der Formel I sich als Comonomere für Flüssigkristallmaterialien mit Halbleiter- oder Ladungsträgereigenschaften, die in elektronischen Vorrichtungen wie beispielsweise Feldefektransistoren (FET) als Komponenten integrierter Schaltungen, als Dünnfilmtransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Tags (Radio Frequency Identification), oder in Halbleiterkomponenten für Anwendungen mit organischen Leuchtdioden (OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtungen von z.B. Flüssigkristallanzeigen, photovoltaischen oder Sensorvorrichtungen, Photoleitern oder elektrophotographischen Anwendungen wie elektrophotographischen Aufzeichnungsvorrichtungen verwendet werden können.

**[0110]** Halbleiter, die polymerisierbare Flüssigkristallverbindungen enthalten, werden z.B. in WO 00/79617, JP-A-2000-347432, JP-A-11-209761, Sirringhaus et al., Appl. Phys. Lett., 77(3) (2000) 406–408 und Grell et al., J. Korean Phys. Soc. 2000, 36(6), 331 offenbart. Elektrolumineszenzvorrichtungen, die Flüssigkristallmaterialien verwenden, werden beispielsweise in WO 95/17018 und WO 95/04306 beschrieben. Organische Photoleiter mit Flüssigkristalleigenschaften werden z.B. in EP 0 563 768 und EP 0 527 376 beschrieben.

**[0111]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Flüssigkristallmischung, insbesondere eine nematische Flüssigkristallmischung, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

**[0112]** Noch ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Flüssigkristallanzeige enthaltend ein Flüssigkristallmedium enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I.

**[0113]** Für die oben beschriebenen Anwendungen enthält die Flüssigkristallmischung vorzugsweise mindestens eine Verbindung der Formel I und eine nematische Host-Mischung enthaltend eine oder mehrere nematische oder nematogene Verbindungen.

**[0114]** Vorzugsweise besteht die Flüssigkristallmischung aus 2 bis 25, bevorzugt 3 bis 15 Verbindungen, von denen mindestens eine eine Verbindung der Formel I ist. Die anderen Verbindungen, die die nematische Host-Mischung bilden, sind vorzugsweise niedermolekulare Flüssigkristallverbindungen, die ausgewählt sind aus nematischen oder nematogenen Substanzen, beispielsweise aus den bekannten Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexan-carbonsäure-phenyl- oder -cyclohexyl-ester, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexyl-ester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenylester der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure bzw. 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 nematischer oder nematogener Substanzen. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch seitlich mono- oder difluoriert sein.

**[0115]** Die Flüssigkristallmischung dieser bevorzugten Ausführungsform basiert auf den achiralen Verbindungen dieses Typs.

**[0116]** Die wichtigsten Verbindungen, die als Komponenten dieser Flüssigkristallmischungen in Frage kommen, lassen sich durch die folgende Formel charakterisieren

R'-L'-G'-E-R"

worin L' und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig voneinander einen bivalenten Rest aus der durch -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -B-Phe- und -B-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe bedeuten, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, 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 bedeuten.

**[0117]** G' ist in diesen Verbindungen aus den folgenden bivalenten 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.

**[0118]** 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 eines von R' und R" F, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, Cl, NCS oder CN.

**[0119]** In den meisten dieser Verbindungen bedeuten R' und R" jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit unterschiedlicher Kettenlänge, worin die Summe von C-Atomen in nematischen Medien im Allgemeinen zwischen 2 und 9, vorzugsweise zwischen 2 und 7 liegt.

**[0120]** Viele dieser Verbindungen oder deren Mischungen sind im Handel erhältlich. Alle diese Verbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden herstellbar, 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 aber nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

**[0121]** Die Verbindungen der Formel I können in einer Flüssigkristallmischung für Anzeigen wie beispielsweise TN- oder STN-Anzeigen, Aktivmatrixanzeigen, Anzeigen mit IPS-(in plane switching) oder VA-(vertically aligned) Modus wie VAN (vertically aligned nematic) oder VAC (vertically aligned cholesteric), Anzeigen mit ECB-(electrically controlled birefringence), DAP-(deformation of aligned phases), CSH-(colour super homeotropic) oder ASM-(axially symmetric microcell) Modus, Phasenwechsel-, Guest-Host-, flexoelektrischen, ferroelektrischen Anzeigen, bistabilen nematischen und cholesterischen Anzeigen wie PSCT (polymer stabilized cholesteric texture), oder PDLC, Polymer gel- oder Polymer netzwerk-Anzeigen verwendet werden.

**[0122]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I und polymerisierbaren Flüssigkristallmischungen eignen sich speziell zur Herstellung von Orientierungsschichten oder optischen Folien mit einem Muster aus Regionen mit unterschiedlicher Ausrichtung durch Photoorientierung unter Verwendung von Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht, wie beispielsweise in US 5 602 661 beschrieben, oder zur Herstellung von cholesterischen oder Multidomänen-Flüssigkristallanzeigen, wie in WO 98/57223 offenbart.

**[0123]** Sie eignen sich auch zur Herstellung von Polymerfolien mit cholesterischer Struktur mit einem Muster aus mindestens zwei Regionen, die sich in einer oder mehreren Eigenschaften ausgewählt aus Verdrillungsrichtung, Reflexionswellenlänge und Doppelbrechung unterscheiden, oder zur Herstellung von cholesterischen Folien mit einer breiten Reflexionsbandbreite, wie z.B. in EP 1 247 796, EP 1 247 797 und EP 1 295 929 beschrieben. Derartige Folien können beispielsweise als Sicherheitsmarkierungen oder als optische Folien für LC-Anzeigen (liquid crystal displays – LCDs), wie Farbfilter oder Verzögerer, insbesondere für die In-cell-Nutzung in LCDs, d.h. zur Anwendung innerhalb der schaltbaren LC-Zelle der Anzeige verwendet werden.

**[0124]** Die Verbindungen der Formel I können außerdem zur Herstellung von Folien verwendet werden, die ein Muster aus Regionen oder Bereichen mit unterschiedlicher Ausrichtung und/oder Verzögerung enthalten, wie beispielsweise in EP 03007017.2 oder EP 03007918.0 beschrieben.

**[0125]** Die Erfindung betrifft daher weiterhin eine anisotrope Polymerfolie wie vor- und nachstehend beschrieben, die aus einer oder mehreren Verbindungen der Formel I oder aus einem polymerisierbaren LC-Material enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie ein Muster aus mindestens zwei Regionen besitzt, die sich in einer oder mehreren Eigenschaften ausgewählt aus Verdrillungsrichtung, Reflexionswellenlänge, Doppelbrechung und Verzögerung unterscheiden.

**[0126]** Eine speziell bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Folie enthaltend ein polymerisiertes Flüssigkristallmaterial (LC-Material), das mindestens eine photoisomerisierbare Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens zwei Regionen oder Bereiche mit unterschiedlicher Verzögerung und/oder mindestens zwei Regionen oder Bereiche mit unterschiedlicher Ausrichtung des LC-Materials enthält, worin das Material mindestens eine Verbindung der Formel I enthält. Speziell bevorzugt ist eine gemusterte Folie, die mindestens zwei Regionen mit unterschiedlicher Verzögerung und mindestens zwei Regionen mit unterschiedlicher Ausrichtung des LC-Materials enthält.

**[0127]** Weiterhin bevorzugt ist eine gemusterte Verzögerungsfolie, beispielsweise eine gemusterte  $\lambda/4$ -Folie (quarter wave film = QWF) oder  $\lambda/2$ -Folie (half wave film = HWF). Speziell bevorzugt ist eine Folie mit einem Muster aus Bereichen mit spezifischer Verzögerung, wie  $\lambda/4$ - oder  $\lambda/2$ -Verzögerung, und Bereichen ohne Verzögerung, oder eine Folie mit einem Muster aus Bereichen mit unterschiedlichen Verzögerungswerten.

**[0128]** Die obigen Folien werden vorzugsweise nach einem Verfahren hergestellt, das die folgenden Schritte umfasst, was ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist:

- a) Bereitstellen einer Schicht eines polymerisierbaren LC-Materials enthaltend mindestens eine photoisomerisierbare Verbindung der Formel I auf ein Substrat,
- b) Orientieren der Schicht des LC-Materials in planare Ausrichtung,
- c) Einwirken lassen von Photostrahlung, die die Isomerisierung der isomerisierbaren Verbindung verursacht, vorzugsweise UV-Strahlung, auf das LC-Material in der Schicht oder in ausgewählten Regionen davon,
- d) Polymerisieren des LC-Materials in mindestens einem Teil der bestrahlten Regionen des Materials, wodurch die Ausrichtung fixiert wird, und
- e) gegebenenfalls Entfernen der polymerisierten Folie vom Substrat,

worin die Verzögerung und/oder Ausrichtung des LC-Materials durch Variieren der Menge und/oder der Art der photoisomerisierbaren Verbindung und/oder durch Variieren der Dosis der Photostrahlung und/oder der Einwirkungszeit gesteuert wird.

**[0129]** Außerdem ist es möglich, eine Mehrfachschicht enthaltend mindestens zwei Schichten aus polymerisiertem LC-Material mit unterschiedlicher Ausrichtung herzustellen, nach einem Verfahren, das die folgenden Schritte umfasst, was ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist:

- A) Bereitstellen einer ersten Schicht eines polymerisierbaren LC-Materials enthaltend mindestens eine photoisomerisierbare Verbindung der Formel I auf ein Substrat,
- B) Orientieren der ersten Schicht des LC-Materials in planare Ausrichtung und Polymerisieren des Materials, wodurch die Ausrichtung fixiert wird,
- C) Bereitstellen einer zweiten Schicht aus LC-Material wie in den Schritten A) und B) beschrieben, worin die erste Schicht als Substrat dient,

worin man auf das LC-Material in mindestens einer der ersten und zweiten Schicht, oder in ausgewählten Regionen davon, vor der Polymerisation Photostrahlung, die die Isomerisierung der isomerisierbaren Verbindung verursacht, vorzugsweise UV-Strahlung, einwirken lässt.

**[0130]** Die Erfindung betrifft weiterhin nach den obigen Verfahren erhaltene Folien oder Mehrfachschichten.

**[0131]** Die gemusterten Folien werden vorzugsweise nach einem Verfahren hergestellt, das die Schritte a) bis e) wie oben beschrieben umfasst. Die Schritte a) bis e) können nach Standardprozeduren, wie sie dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben sind, oder nach den oben beschriebenen Methoden durchgeführt werden. Im obigen Verfahren enthält das polymerisierbare LC-Material eine photoisomerisierbare Verbindung, vorzugsweise eine photoisomerisierbare mesogene oder LC-Verbindung, ganz bevorzugt eine photoisomerisierbare Verbindung, die auch polymerisierbar ist. Die isomerisierbare Verbindung ändert ihre Form, z.B. durch E-Z-Isomerisierung, wenn man auf sie Strahlung einer bestimmten Wellenlänge, z.B. UV-Strahlung, einwirken lässt. Dies führt zur Störung der uniformen planaren Ausrichtung des LC-Materials, was ein Absinken seiner Doppelbrechung nach sich zieht. Da die optische Verzögerung einer ausgerichteten LC-Schicht als das Produkt  $d \cdot \Delta n$  der Schichtdicke  $d$  und der Doppelbrechung  $\Delta n$  des LC-Materials angegeben wird, verursacht das Absinken der Doppelbrechung auch eine Abnahme der Verzögerung in den bestrahlten Teilen des LC-Materials. Die Ausrichtung und Verzögerung des LC-Materials wird dann durch Insitu-Polymerisation der bestrahlten Regionen oder der gesamten Folie fixiert.

**[0132]** Der Isomerisierungsgrad und damit die Änderung der Doppelbrechung in der Schicht des LC-Materials sind steuerbar, z.B. durch Variieren der Strahlungsdosis, -intensität, -zeit und/oder -stärke. Durch Anbringen einer Photomaske zwischen der Strahlungsquelle und der LC-Schicht ist es auch möglich, eine Folie mit einem Muster aus Regionen oder Pixeln mit spezifischen, voneinander verschiedenen Verzögerungswerten herzustellen. Beispielsweise kann man mit einer einfachen, monochromen Maske eine Folie mit zwei verschiedenen Verzögerungswerten erzeugen. Eine komplexere Folie, die zahlreiche Regionen unterschiedlicher Verzögerung aufweist, lässt sich mit einer Graustufenmaske erzeugen. Nachdem die gewünschten Verzögerungswerte erreicht sind, wird die LC-Schicht polymerisiert. Auf diese Weise ist es möglich, eine Polymer-Verzögerungsfolie mit Verzögerungswerten im Bereich von dem der LC-Ausgangsschicht bis null zu erzeugen. Der Verzögerungswert für die Ausgangsschicht des LC-Materials wird durch entsprechende Wahl der Schichtdicke und der Art und Mengen der einzelnen Komponenten des LC-Materials gesteuert.

**[0133]** Das polymerisierbare LC-Material zur Verwendung in dieser bevorzugten Ausführungsform ist vorzugsweise ein nematisches oder smektisches LC-Material, insbesondere ein nematisches Material, und ent-

hält vorzugsweise mindestens ein di- oder multireaktives achirales RM und gegebenenfalls ein oder mehr als ein monoreaktives achirales RM. Durch Verwendung von di- oder multireaktiven RMs erhält man eine vernetzte Folie, die eine hohe mechanische Stabilität und eine hohe Stabilität der optischen Eigenschaften gegen äußere Einflüsse wie Temperatur oder Lösungsmittel aufweist. Folien, die vernetztes LC-Material enthalten, sind daher besonders bevorzugt. Die mono-, di- und multireaktiven RMs werden vorzugsweise aus der Liste enthaltend (R1) bis (R23) wie oben beschrieben ausgewählt.

**[0134]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Folien als optische Verzögerungsfolie oder Farbfilter in einem LCD nicht außerhalb der schaltbaren LC-Zelle der Anzeige, sondern zwischen den Substraten, üblicherweise Glassubstraten, die die schaltbare LC-Zelle bilden und das schaltbare LC-Medium enthalten, verwendet (In-cell-Anwendung).

**[0135]** Im Vergleich zu konventionellen Anzeigen, bei denen optische Verzögerungsfolien normalerweise zwischen der LC-Zelle und den Polarisatoren angeordnet sind, hat die In-cell-Anwendung einer optischen Verzögerungsfolie mehrere Vorteile. Beispielsweise leidet eine Anzeige, bei der die optische Folie außerhalb der die LC-Zelle bildenden Glassubstrate angebracht ist, gewöhnlich unter Parallaxenproblemen, die die Blickwinkel-eigenschaften erheblich beeinträchtigen können. Wird die Verzögerungsfolien innerhalb der LC-Anzeigezelle hergestellt, können diese Parallaxenprobleme verringert oder sogar vermieden werden.

**[0136]** Ein LCD nach dieser Ausführungsform enthält vorzugsweise

- 1) eine Flüssigkristall-(liquid crystal – LC-)Zelle mit den folgenden Elementen, beginnend an den Rändern bis zur Mitte der Zelle in der unten angegebenen Reihenfolge
- 11) ein erstes und ein zweites Substrat planparallel zueinander, von denen mindestens eines für einfallendes Licht transparent ist,
- 12) eine Anordnung von nichtlinearen elektrischen Elementen auf einem der Substrate, die verwendet werden kann, um einzelne Pixel der LC-Zelle individuell zu schalten, wobei es sich bei den Elementen vorzugsweise um aktive Elemente wie Transistoren, ganz bevorzugt TFTs handelt,
- 13) eine auf einem der Substrate vorgesehene Farbfilteranordnung, vorzugsweise auf dem Substrat gegenüber demjenigen, das die Anordnung der nichtlinearen Elemente trägt, wobei der Farbfilter gegebenenfalls durch eine Planarisierungsschicht bedeckt ist,
- 14) eine auf der Innenseite des ersten Substrats vorgesehene erste Elektrodenschicht,
- 15) gegebenenfalls eine auf der Innenseite des zweiten Substrats vorgesehene zweite Elektrodenschicht,
- 16) gegebenenfalls auf den ersten und zweiten Elektroden vorgesehene erste und zweite Orientierungsschichten,
- 17) ein LC-Medium, das durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen mindestens zwei unterschiedlichen Zuständen schaltbar ist,
- 2) einen ersten linearen Polarisator auf einer Seite der LC-Zelle,
- 3) gegebenenfalls einen zweiten linearen Polarisator auf der Seite der LC-Zelle gegenüber derjenigen des ersten linearen Polarisators und
- 4) mindestens eine erfindungsgemäße gemusterte optische Verzögerungsfolie,

dadurch gekennzeichnet, dass die gemusterten optischen Verzögerungsfolien 4) zwischen dem ersten und zweiten Substrat der LC-Zelle angeordnet ist, vorzugsweise zwischen dem Farbfilter und dem Flüssigkristallmedium, ganz bevorzugt zwischen dem Farbfilter und einer der Elektrodenschichten, oder bei Vorhandensein einer Planarisierungsschicht zwischen der Planarisierungsschicht und einer der Elektrodenschichten.

**[0137]** Die erfindungsgemäßen polymerisierbaren Verbindungen und Materialien eignen sich auch zur Herstellung von biaxialen Folien mit biaxialer negativer Symmetrie des C-Typs, mit Hauptbrechungsindices  $n_x$  und  $n_y$  in orthogonalen Richtungen in der Folienebene und  $n_z$  senkrecht zur Folienebene, worin  $n_x \neq n_y \neq n_z$  und  $n_x, n_y > n_z$ , speziell  $n_x > n_y > n_z$ .

**[0138]** Beispielsweise können die Verbindungen der Formel I zur Herstellung von optisch biaxialen Folien wie in EP 04015969.1 beschrieben verwendet werden, die ein anisotropes Material mit helikal verdrillter Struktur mit uniformer Helix und einer lokalen Doppelbrechung enthalten, die sich periodisch in der Richtung der Helixachse ändert, wobei sie vorzugsweise Licht von weniger als 400 nm reflektiert (im Folgenden auch als Typ 1 bezeichnet). Weiterhin können sie zur Herstellung von optisch biaxialen Folien wie in EP 04015970.9 beschrieben verwendet werden, die ein anisotropes Material mit helikal verdrillter Struktur mit einer deformierten (oder verzerrten) Helix und einer lokalen Doppelbrechung enthalten, die sich periodisch in der Richtung der Helixachse ändert (im Folgenden auch als Typ 2 bezeichnet).

**[0139]** Zur Herstellung von biaxialen Folien des Typs 1 verwendet man vorzugsweise ein cholesterisches polymerisierbares LC-Material, das eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, eine oder mehrere chirale Verbindungen, die die cholesterische Struktur induzieren, und einen Photoinitiator enthält. Anstelle zusätzlicher chiraler Verbindungen können eine oder mehrere chirale Verbindungen der Formel I verwendet werden. Das polymerisierbare Material wird auf ein Substrat aufgetragen und in planarer Ausrichtung orientiert. Die Menge und das helikale Verdrillungsvermögen (helical twisting power – HTP) der chiralen Verbindungen werden vorzugsweise so ausgewählt, dass das cholesterische Material eine niedrige Ganghöhe und eine Reflexionswellenlänge < 400 nm besitzt. Das Material wird dann mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlt, das die Photosomerisierung der Verbindungen der Formel I und eine Änderung ihres Brechungsindex induziert. Dies führt zu einer lokalen Änderung der Doppelbrechung in ausgewählten Teilen der cholesterischen Helix. Wenn das Material mit polarisiertem Licht bestrahlt wird, findet nur in denjenigen Helixdomänen, in denen der LC-Direktor entlang der Richtung des polarisierten Lichtes fällt, eine Photoreaktion statt, weshalb die Doppelbrechung nur in diesen Bereichen verringert wird. Gleichzeitig startet der Photoinitiator den Polymerisationsprozess, was die Helixstruktur „fixiert“, während die photosensiblen Materialien entsprechend ihrer Position in der Helix in ihrem hohen oder niedrigen Doppelbrechungszustand „gefangen“ werden. Auf diese Weise bleibt die Helixstruktur uniform, während die Doppelbrechung über die Helix lokal variiert, was zu einer biaxialen optischen Folie führt.

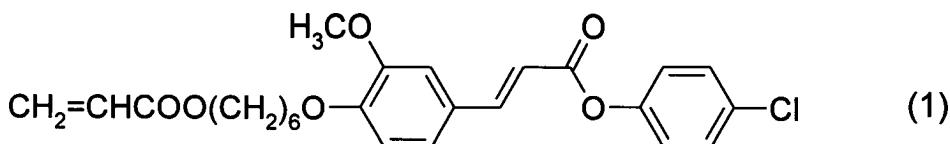
**[0140]** Zur Herstellung von biaxialen Folien des Typs 2 verwendet man vorzugsweise ein cholesterisches polymerisierbares LC-Material wie für Typ 1 oben, worin der Photoinitiator jedoch ein dichroitischer oder LC-Photoinitiator ist, z.B. wie in EP-A-1388538 offenbart. Das Material wird wiederum auf ein Substrat aufgetragen, in planarer Ausrichtung orientiert und mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlt, um eine Doppelbrechung zu erzeugen, die über die Helix lokal variiert. Zusätzlich richtet sich der dichroitische Photoinitiator lokal mit seiner UVabsorbierenden Achse parallel zum LC-Direktor aus. Bei polarisierter UV-Bestrahlung erzeugt der LC-Photoinitiator polymerisationsinitierende freie Radikale hauptsächlich dort, wo der lokale Direktor parallel zur Polarisationsrichtung liegt. Dies führt zu lokaler Polymerisation, hauptsächlich von di- oder multifunktionellen polymerisierbaren Verbindungen, was einen Konzentrationsgradienten zwischen hoch- und niedrigreaktiven Komponenten innerhalb einer halben Windung der Helix ergibt. Hochreaktive Komponenten konzentrieren sich dort, wo der Direktor parallel zum E-Feld liegt (maximale Konzentration freier Radikale) und die weniger reaktiven Verbindungen, wie monofunktionelle polymerisierbare oder nicht polymerisierbare Verbindungen, konzentrieren sich dort, wo der Direktor senkrecht zum E-Feld steht. Lokale Änderung der chiralen Komponente führt zur Verzerrung der sinusförmigen Helix, was eine „verzerrte“ oder „deformierte“ Helix und eine optisch biaxiale Folie ergibt.

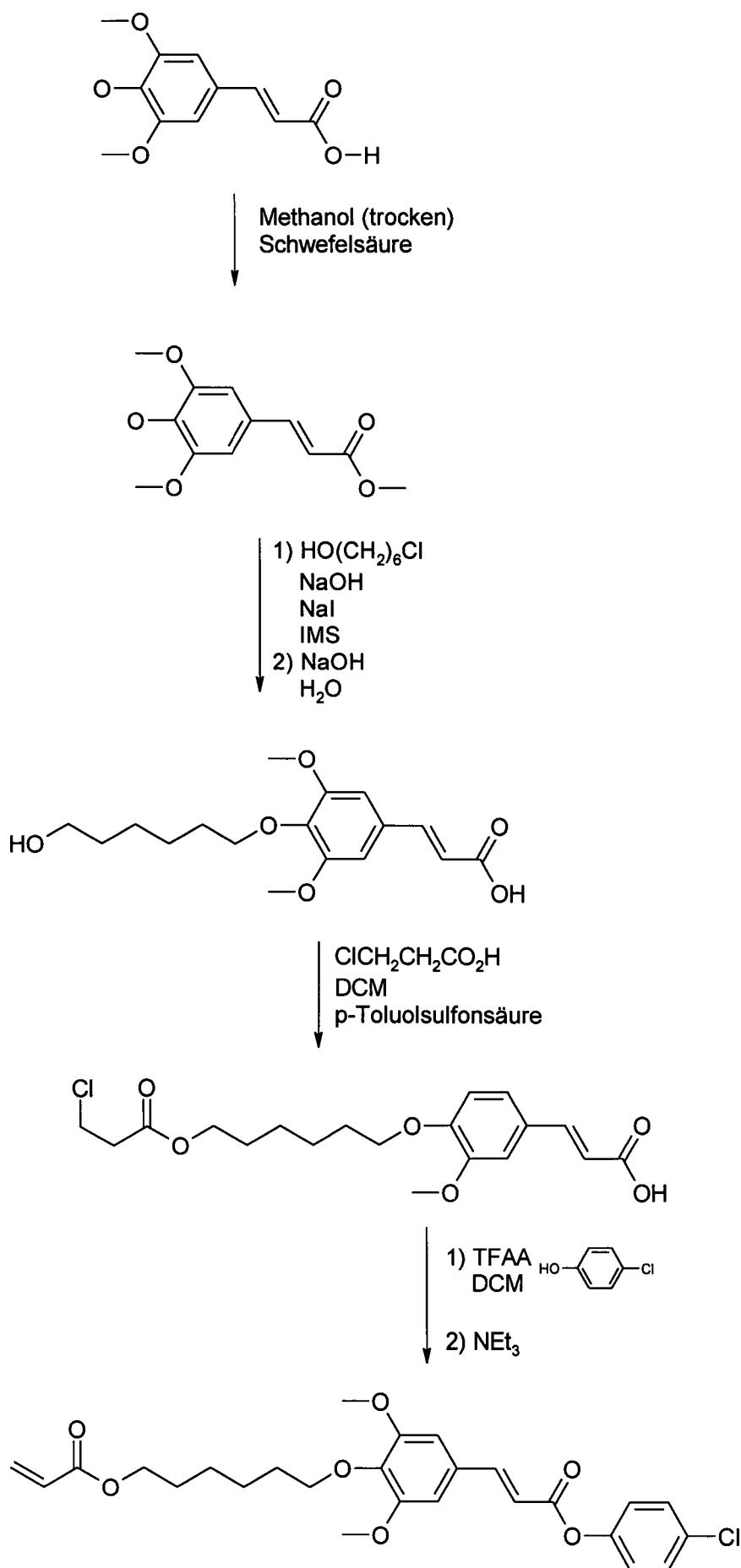
**[0141]** Vorzugsweise besitzen die biaxialen Folien eine Helixganghöhe, die auf Werte erheblich unterhalb der sichtbaren Wellenlängen abgesenkt ist, so dass nur die durchschnittlichen direkionalen Brechungsindices erfahren werden. Dadurch treten die Braggschen Reflexionsbande im UV auf, so dass die Folien für sichtbare Wellenlängen des Lichts transparent sind und sich für diese sichtbaren Wellenlängen ausschließlich als Verzögerer verhalten.

**[0142]** Im Vorhergehenden und in den folgenden Beispielen sind, wenn nicht anders angegeben, alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und alle Teile und Prozente sind Gewichtsteile und -prozente. Die folgenden Abkürzungen werden zur Darstellung des flüssigkristallinen Phasenverhaltens der Verbindungen verwendet: K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch; I = isotrop. Die Zahlen zwischen den Symbolen stellen die Phasenübergangstemperaturen in °C dar. Weiterhin bedeutet Smp. den Schmelzpunkt,  $\Delta n$  die optische Anisotropie gemessen bei 20 °C und 589 nm,  $\Delta \epsilon$  die dielektrische Anisotropie bei 20°C und 1 kHz.

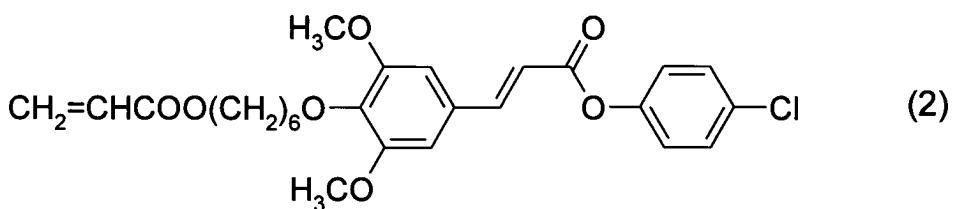
#### Beispiel 1

**[0143]** Verbindung (1) wird wie folgt hergestellt





[0144] Die folgende Verbindung wird analog hergestellt



[0145] Verbindung (1) schmilzt von kristallin fest zu flüssig bei 87,0°C.

[0146] Verbindung (2) schmilzt von kristallin fest zu flüssig bei 69,7°C.

### Beispiel 2

[0147] Die Verbindungen (1) und (2) des Beispiels 1 werden zur Erzeugung von photoisomerisierbaren Verzögerungsfolien verwendet. Als Vergleich wird auch eine analoge Mischung enthaltend ein nicht-seitlich substituiertes Cinnamat-RM (3) des Standes der Technik hergestellt. Es werden jeweils 15 mol% der Verbindung (1), (2) bzw. (3) zu einer polymerisierbaren nematischen Host-Mischung mit der folgenden Zusammensetzung gegeben

(4) 39,40 %

(5) 24,60 %

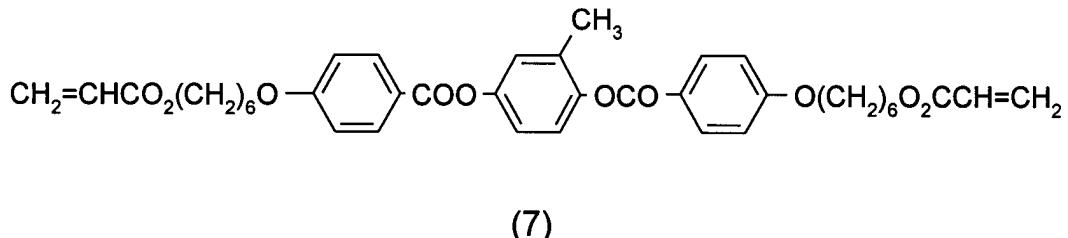
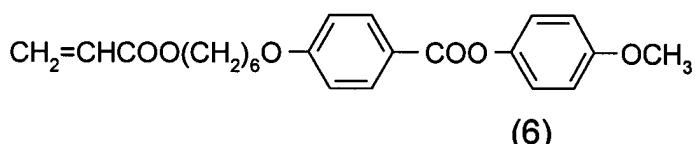
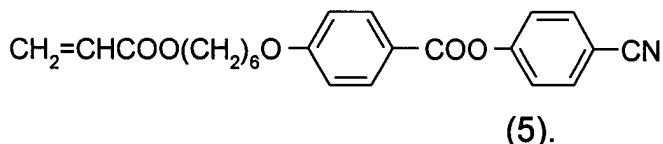
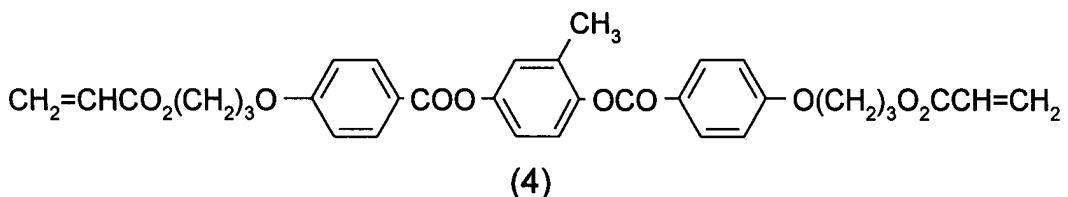
(6) 24,60 %

(7) 9,72 %

Irgacure651 1,00 %

Fluorad FC171 0,60 %

Irganox1076 0,08 %



[0148] Irgacure651® ist ein Photoinitiator, Irganox1076® ein Stabilisator, die beide im Handel erhältlich sind (Ciba AG, Basel, Schweiz). FC171® ist ein nichtionisches Fluorkohlenstofftensid (Fa. 3M Co.).

[0149] Die Feststoffmischungen werden in PGMEA zu einer 50 gew.-%igen Lösung gelöst. Die Lösungen werden filtriert (0,2 µm PTFE-Filter) und auf geriebenes Polyimid (JSR AL1054)/Glasplättchen aufgeschleudert. Auf jedes Plättchen lässt man in einer Luftatmosphäre UV-Bestrahlung einwirken (300 s, 35 mWcm⁻², 365

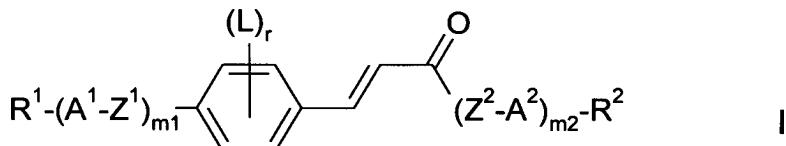
nm, Luft) und photopolymerisiert anschließend (10 s, 20 mWcm<sup>-2</sup>, UV-A, N<sub>2</sub>). Für Kontrollversuche werden Proben aufgeschleudert und sofort photopolymerisiert (10 s, 20 mWcm<sup>-2</sup>, UV-A, N<sub>2</sub>). Bei jeder Folie wird die Verzögerung entlang der Achse gemessen. Das Ausmaß der Änderung der Verzögerung wird durch Vergleich der isomerisierten und nicht isomerisierten Verzögerungswerte bestimmt. Die Ergebnisse sind unten gezeigt.

| Mischung              | Zimtsäure-RM in der Mischung | %-Abfall der Verzögerung |
|-----------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1 (Stand der Technik) |                              | 8,8                      |
| 2                     |                              | 15,7                     |
| 3                     |                              | 15,5                     |

**[0150]** Die Ergebnisse zeigen, dass die seitlich substituierten Materialien nach Beispiel 1 und 2 der vorliegenden Erfindung für einen gegebenen Mol% an Cinnamat-RM eine größere Änderung der Verzögerung bieten. Daher verhalten sich diese Materialien neben einer Erleichterung der Synthese auch besser in photoisomerisierbaren Mischungen.

### Patentansprüche

#### 1. Verbindungen der Formel I



worin

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine aliphatische oder aromatische carbocyclische oder heterocyclische Gruppe mit bis zu 20 C-Atomen bedeuten, die auch anellierte Ringe enthalten und unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit L substituiert sein kann,

m1 0, 1, 2 oder 3 bedeutet,

m2 1, 2, 3 oder 4 bedeutet,

Z<sup>1</sup> bis Z<sup>4</sup> unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -S-CO-, -CO-S-, -O-COO-, -CO-NR<sup>0</sup>-, -NR<sup>0</sup>-CO-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -SCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>S-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>S-, -SCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, -CH=CR<sup>0</sup>-, -CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeuten,

Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten,

R<sup>0</sup> und R<sup>00</sup> unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, NCS, SF<sub>6</sub> oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, Br, I oder CN substituiert ist und in dem gegebenenfalls eine oder mehrere nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, -NR<sup>0</sup>-, -SiR<sup>0</sup>R<sup>00</sup>-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CY<sup>1</sup>=CY<sup>2</sup>- oder -C≡C- so ersetzt sind, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder P-Sp bedeuten, worin mindestens eines von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> P-Sp bedeutet,

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

Sp eine Spacergruppe oder eine Einfachbindung bedeutet,

L bei mehrfachen Auftreten unabhängig voneinander, eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> außer H besitzt und r 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

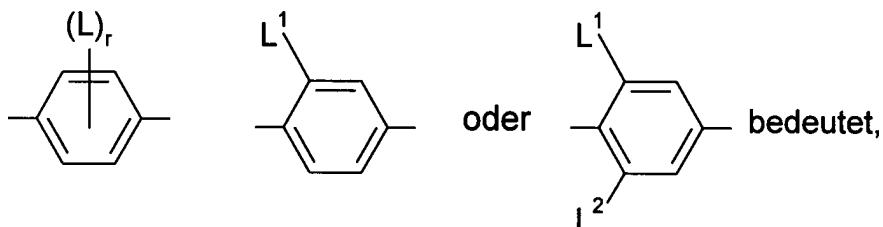
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> F, Cl, CN oder Alkyl, Alkoxy, Sulfanylalkyl, Thiocarboxyl, Alkylsulfonyl oder Alkenyl mit 1 bis 12 C-Atomen, das gegebenenfalls fluoriert ist, bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass m1 0 und m2 1 oder 2 bedeutet.

4. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> P-Sp bedeutet.

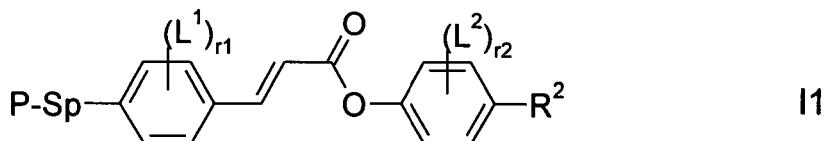
5. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> ausgewählt sind aus Furan-2,5-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Pyrrol-2,5-diyl, 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Indan-2,5-diyl und 1,4-Cyclohexylen, in denen zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, worin diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch L wie in Formel I definiert substituiert sind.

6. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass



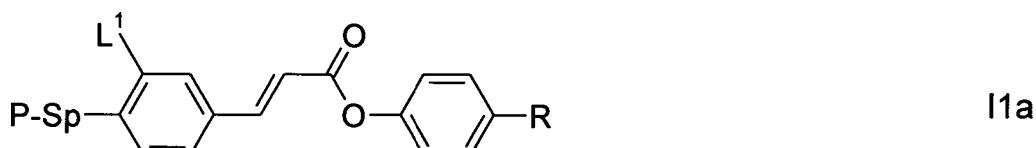
worin L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von L in Formel I besitzen.

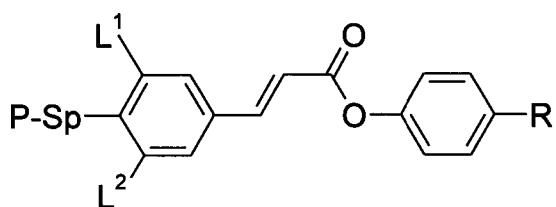
7. Verbindungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, die aus der folgenden Formel



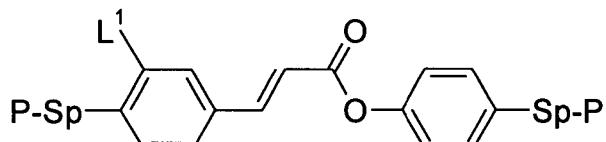
ausgewählt sind, worin P, Sp und R<sup>2</sup> die Bedeutungen der Formel I besitzen, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von L wie oben angegeben besitzen, r1 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und r2 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeutet.

8. Verbindungen nach Anspruch 7, die aus den folgenden Formeln

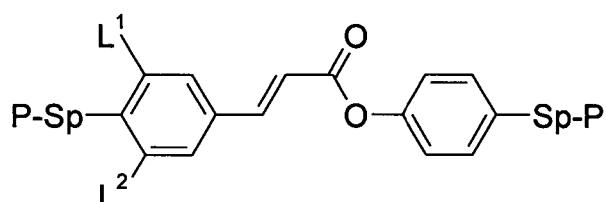




I1b



I1c



I1d

ausgewählt sind, worin R eine der Bedeutungen von R<sup>2</sup> in Formel I außer P-Sp besitzt und P, Sp, L<sup>1</sup> und L<sup>2</sup> die Bedeutungen der Formel I1 besitzen.

9. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthaltend mindestens eine Verbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis B.

10. Anisotropes Polymer oder anisotrope Polymerfolie erhalten aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 9.

11. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Muster aus mindestens zwei Bereichen besitzt, die sich in einer oder mehreren Eigenschaften ausgewählt aus Verdrillungsrichtung, Reflexionswellenlänge, Doppelbrechung und Verzögerung unterscheiden.

12. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Muster aus mindestens zwei Bereichen mit unterschiedlicher Verzögerung besitzt.

13. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine gemusterte  $\lambda/4$ -Folie handelt.

14. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine gemusterte  $\lambda/2$ -Folie handelt.

15. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine optisch biaxiale Folie handelt.

16. Verwendung einer Verbindung, eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials, eines Polymers oder einer Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 in optischen Folien, Polarisatoren, Kom pensatoren, biaxialen Folien, Strahlteilern, Reflexionsfolien, Orientierungsschichten, Farbfiltern, holographischen Elementen, Heißprägefalten, farbigen Abbildungen, dekorativen oder Sicherheitsmarkierungen, Flüssigkristallpigmenten, Klebstoffen, Kunstarzen mit anisotropen mechanischen Eigenschaften, Kosmetika, Diagnos tika, in der nichtlinearen Optik, in der optischen Datenspeicherung, als chirale Dotierstoffe, in elektronischen Vorrichtungen wie z.B. Feldeffekttransistoren (FET) als Komponenten integrierter Schaltungen, als Dünnpfilmtransistoren in Flachbildschirm-Anwendungen oder für RFID-Tags (Radio Frequency Identification), oder in Halbleiterkomponenten für Anwendungen mit organischen Leuchtdioden (OLED) wie Elektrolumineszenzanzeigen oder Hintergrundbeleuchtungen von z.B. Flüssigkristallanzeigen, für photovoltaische oder Sensorvorrichtungen, als Elektrodenmaterialien in Batterien, als Photoleiter oder für elektrophotographische Anwendungen wie elektrophotographische Aufzeichnung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen