



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 20 612 T2 2004.10.14

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 983 225 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 20 612.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/IB98/00789

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 919 404.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 98/052905

(86) PCT-Anmeldetag: 22.05.1998

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 26.11.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 08.03.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 17.12.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.10.2004

(51) Int Cl.⁷: C07C 69/92

C09K 19/30, C09K 19/38, C07C 69/94,
C07C 69/54, C08F 220/20, C07C 39/15

(30) Unionspriorität:

97108259 22.05.1997 EP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, FI, FR, GB, IT, LI, NL, SE

(73) Patentinhaber:

Rolic AG, Zug, CH

(72) Erfinder:

BENECKE, Carsten, D-79576 Weil am Rhein, DE;
LUKAC, Teodor, CH-4054 Basel, CH;
OHLEMACHER, Angela, D-79664 Wehr, DE

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51491 Overath

(54) Bezeichnung: NEUE POLYMERISIERBARE FLÜSSIGKRISTALLINE VERBINDUNGEN

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue photovernetzbare Flüssigkristallverbindungen, Flüssigkristallgemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung im vernetzten Zustand als optische Bauelemente.

[0002] Durch geeignete Orientierungsschichten oder in einem Feld können photovernetzbare Flüssigkristalle, welche mit einer geeigneten Menge eines Photoinitiators versehen sind, auf einem Substrat oder in einer Zelle orientiert werden und dann in diesem Zustand durch Bestrahlen mit Licht einer geeigneten Wellenlänge vernetzt werden. Die Flüssigkristallorientierung der so erzeugten Struktur bleibt auch bei hohen Temperaturen erhalten. Mithilfe dieses Verfahrens lassen sich optischen Bauelemente, wie zum Beispiel Wellenleiter, optische Gitter, Filter und Retarder, piezoelektrische Zellen und Zellen mit nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften, usw. herstellen. Solche optischen Bauelemente können zum Beispiel für die Frequenzverdoppelung (SHG) oder in Farbfiltern verwendet werden.

[0003] Die optischen Eigenschaften der Flüssigkristallmaterialien, die zur Herstellung der hierin zuvor genannten optischen Komponenten verwendet werden, wie beispielsweise die Doppelbrechung, der Brechungsindex, die Transparenz, usw., werden je nach vorhergesehenem Anwendungsgebiet ausgewählt. So müssen beispielsweise Materialien für optische Filter eine grosse Doppelbrechung Δn bei geringer Dispersion $n = f(\lambda)$ aufweisen.

[0004] Zusätzlich zur Verwendung von photovernetzbaren Flüssigkristallen zur Herstellung optischer Bauelemente, eignen sich solche Flüssigkristallmaterialien als Cladding von Glasfibern für die optische Datenübertragung. Photovernetzbare Flüssigkristalle besitzen anisotrope Wärmeleitfähigkeit, die es gestattet, die Wärme in bestimmte Richtungen fliessen zu lassen. Die Verwendung solcher Materialien verkleinert die thermischen Expansionskoeffizienten und vermindert Mikroverbiegungsverluste. Dies führt zu einer erhöhten mechanischen Stabilität.

[0005] Flüssigkristallmedien, die zur Herstellung optischer Bauelemente verwendet werden, werden im allgemeinen in Form von Flüssigkristallgemischen verwendet. Es ist wünschenswert, dass die Flüssigkristallkomponenten chemisch und thermisch stabil, gut löslich in gängigen Lösungsmitteln und stabil gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung sind. Sie sollten in einem Temperaturbereich von etwa 25°C bis etwa +100°C, insbesondere von etwa 25°C bis etwa +80°C, eine geeignete Mesophase besitzen. Außerdem ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind, da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen.

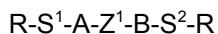
[0006] Herkömmliche photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Flüssigkristalle besitzen in der Regel einen hohen Schmelz- und Klärpunkt. Dies hat den Nachteil, dass bei der Verarbeitung vorzeitig eine spontane, thermische Polymerisation eintreten kann, wobei diese Polymerisation bei Temperaturen knapp unter dem Klärpunkt durchgeführt wird, weil bei dieser Temperatur die Viskosität im flüssigkristallinen Zustand am niedrigsten und daher günstig für eine gute Orientierbarkeit ist. Diese spontane Polymerisation stellt ein beachtliches Problem dar, da sie zu Domänenbildung führt, was die optischen und thermischen Eigenschaften in den erzeugten, vernetzten Schichten deutlich beeinträchtigt. In einem Versuch diese Problem zu überwinden wurden komplizierte Flüssigkristallgemische mit mehreren Komponenten verwendet. Obwohl die tieferen Schmelz- und Klärpunkte dieser Gemische bedeuten, dass diese bei niedrigeren Temperaturen verarbeitet werden können, bergen sie das Risiko einer Kristallisation der Flüssigkristallkomponenten in sich.

[0007] Es besteht somit ein Bedarf für photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Verbindungen, welche relativ niedrigere Schmelz- und Klärpunkte besitzen. Solche Verbindungen können zufriedenstellend im flüssigkristallinen Zustand und bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur sowie auch in Lösung verarbeitet werden. Diese Verbindungen finden insbesondere in der Herstellung optischer Bauelemente Anwendung. Es besteht ebenso ein Bedarf für Verbindungen, die domänenfrei orientierbar und strukturierbar sind und die auch eine ausgezeichnete thermische Stabilität und Langzeitstabilität im vernetzten Zustand aufweisen. Zudem besteht ebenso ein Bedarf für Flüssigkristallgemische mit einer einstellbaren optischen Anisotropie. Flüssigkristallgemische mit einer einstellbaren optischen Anisotropie werden insbesondere zur Herstellung von optischen Retardern, zum Beispiel in welchen die optische Verzögerung eingestellt werden kann, als geeignet gefunden.

[0008] Herkömmliche photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Flüssigkristalle, wie beispielsweise diejenigen in EP-A-0 331 233, ACS Symp. Ser. (1996), 632, 182–189 und in Chem Mater. (1996), 8 (10),

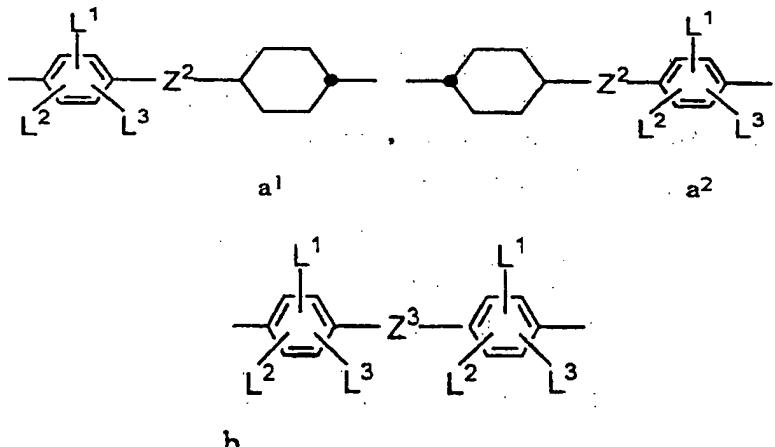
2451–2460 beschrieben, bestehen aus vorwiegend aromatischen Ringen und weisen daher in der Regel eine sehr grosse optische Anisotropie auf.

[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I:



worin

A und B unabhängige Ringsysteme mit den Formeln a^1 , a^2 oder b darstellen



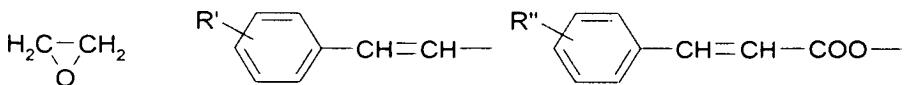
worin im trans-1,4-Cyclohexylenring ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 Gruppen durch Sauerstoff ersetzt werden können und worin im 1,4-Phenylenring ein oder zwei nicht benachbarte CH Gruppen durch Stickstoff ersetzt werden können;

L^1 , L^2 , L^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyloxy, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyloxy-carbonyl, Formyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellen;

Z^1 , Z^2 , Z^3 unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellen;

S^1 , S^2 unabhängig voneinander eine Spacereinheit darstellen, wie zum Beispiel eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppierung $-(\text{CH}_2)_r$, falls notwendig einfach oder mehrfach mit Fluor substituiert, oder $-((\text{CH}_2)_2\text{O})_r$, oder eine Kette mit der Formel $-(\text{CH}_2)_r\text{-Y}-(\text{CH}_2)_s-$, worin Y eine Einfachbindung oder eine verknüpfende funktionelle Gruppe wie zum Beispiel $-\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-\text{NR}^1-$, $\text{NR}^1\text{-CO-}$, $-\text{CO-NR}^1-$, $-\text{NR}^1\text{-COO-}$, $-\text{OCO-NR}^1-$, $-\text{NR}^1\text{-CO-NR}^1-$, $-\text{O-OC-O-}$, $-\text{CH}=\text{CH-}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt; worin R^1 Wasserstoff darstellt und worin r und s je eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellen unter der Bedingung dass $2 \leq (r + s) \leq 20$ ist;

R vernetzbare Gruppen mit der Struktur $\text{CH}_2=\text{CH-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-COO-Ph-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-CO-NH-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CONH-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{-CONH-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})\text{-CONH-}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}')\text{-CH}_2\text{-COO-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-O-}$, $\text{CH}_2=\text{CH-OOC-}$, Ph-CH=CH- , $\text{CH}_3\text{-C}(=\text{NR}')-$, cis oder trans-HOOC- $R'=\text{CR}'\text{-COO-}$,



darstellt;

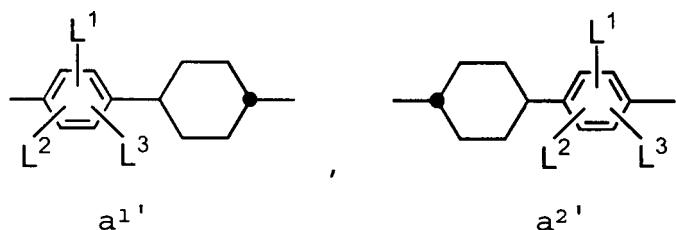
Ph Phenyl darstellt;

R' Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl darstellt;

R'' Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen darstellt;

mit der Massgabe, dass mindestens einer der Ringsysteme A oder B ein Ringsystem der Formel a^1 oder a^2 darstellt, Z^1 und/oder Z^2 eine Einfachbindung darstellt und $-R-S^1$ und $R-S^2$ keine $-\text{O-O-}$ oder $-\text{N-O-}$ Gruppen enthalten.

[0010] Es wurde gefunden, dass Verbindungen mit einer Struktureinheit der Formeln a^1 oder a^2 im Molekül



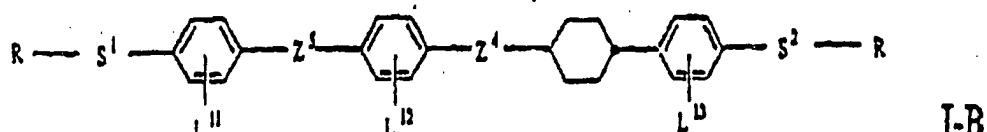
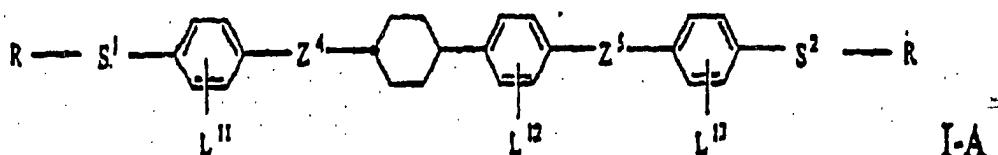
(das heisst einer Struktureinheit der oben genannten Formeln a^1 und a^2 worin Z^2 eine Einfachbindung bedeutet) relativ hohe Klärpunkte besitzen und bei Raumtemperatur verarbeitet werden können, vorzugsweise als Komponenten von Flüssigkristallgemischen. Es ist ebenso möglich, die Verbindungen oder Gemische davon ohne Domänenbildung zu orientieren und strukturieren. Als eine Komponente eines LC Gemisches können sie die Orientierbarkeit des Flüssigkristallgemisches auf Orientierungsschichten verbessern und dadurch den Kontrast von optischen Anzeigegeräten verbessern. Zusätzlich besitzen sie äusserst gute thermische Stabilität und Langzeitstabilität.

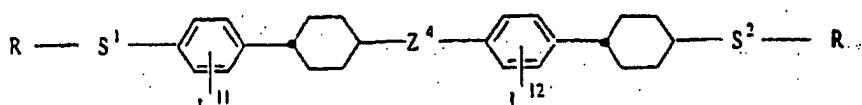
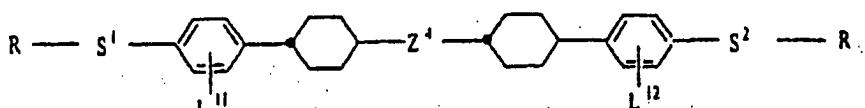
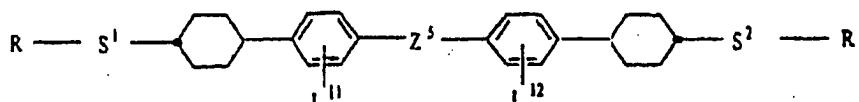
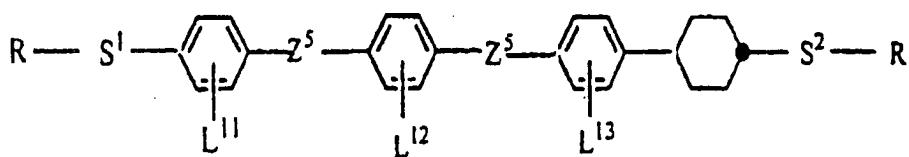
[0011] Der Ausdruck C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Alkoxy, C_1-C_{20} -Alkoxy carbonyl, C_1-C_{20} -Alkyl carbonyl, C_1-C_{20} -Alkyl carbonyloxy bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methyloxy, Ethyloxy, n-Propyloxy, i-Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl, Undecyloxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Butylcarbonyl, Pentylcarbonyl, Hexylcarbonyl, Octylcarbonyl, Nonylcarbonyl, Decylcarbonyl, Undecylcarbonyl, Dodecylcarbonyl, Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, Propylcarbonyloxy, Butylcarbonyloxy, Pentylcarbonyloxy, Hexylcarbonyloxy, Octylcarbonyloxy, Nonylcarbonyloxy, Decylcarbonyloxy, Undecylcarbonyloxy und Dodecylcarbonyloxy. Besonders bevorzugte Gruppen haben 1 bis 12 Kohlenstoffatome und sind unverzweigt.

[0012] Der Ausdruck C_1-C_{20} -Alkenyl bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Alkenylgruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie 2E-Alkenyl, 3Z-Alkenyl, 4E-Alkenyl und Alkenyl mit endständiger Doppelbindung, wie beispielsweise Allyl, 3-Butenyl, 4-Pentenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl, 7-Octenyl, 8-Nonenyl, 9-Decenyl und 10-Undecenyl. Besonders bevorzugt sind Alkenyle mit endständiger Doppelbindung und mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0013] Der Ausdruck Halogen bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor, Brom, Jod, insbesondere Fluor und Chlor.

[0014] Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formeln I-A bis I-F





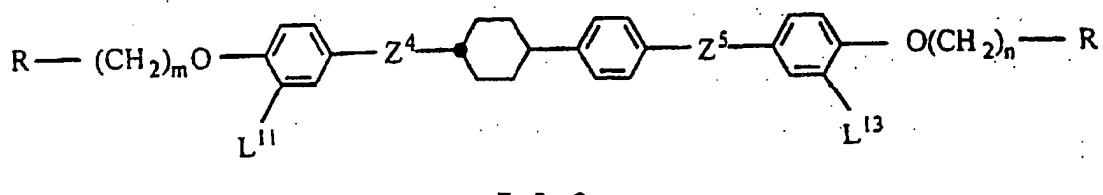
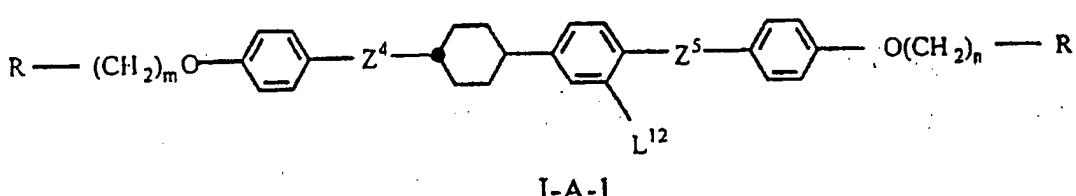
worin ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 Gruppen des trans-1,4-Cyclohexylenringes durch Sauerstoff ersetzt werden können und ein oder zwei nicht benachbarte CH Gruppen des 1,4-Phenylenringes durch Stickstoff ersetzt werden können;

L^{11}, L^{12}, L^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkoxy-carbonyl, Formyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellen; Z^4 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt;

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt; und S^1, S^2 und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

[0015] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln I-A, I-B und I-D.

[0016] Von den Verbindungen der Formel I-A sind ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel I-A-1 und I-A-2

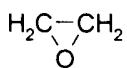


worin

L^{11}, L^{12}, L^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkoxy-carbonyl, Formyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellen; Z^4 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$ darstellt;

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt;

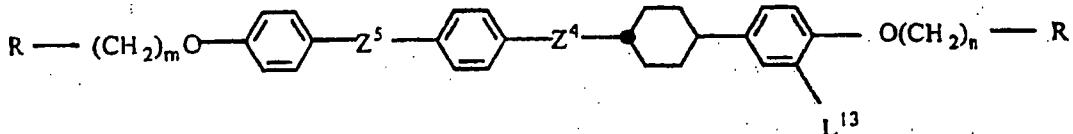
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$,



insbesondere $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

[0017] Von den Verbindungen der Formel I-B sind ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel I-B-1



IB-1

worin

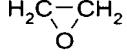
L^{13} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy carbonyl, Formyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylcarbo-

nyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellt;

Z^4 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, insbesondere $-\text{COO}-$, darstellt;

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$, insbesondere eine Einfachbindung, darstellt;

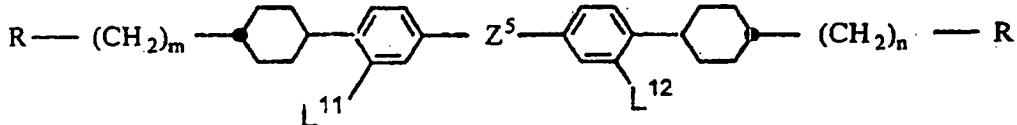
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$,



insbesondere $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

[0018] Von den Verbindungen der Formel I-D sind ganz besonders bevorzugt Verbindungen der Formel I-D-1



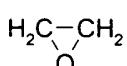
I-D-1

worin

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt;

$\text{L}^{11}, \text{L}^{12}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy carbonyl, Formyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylcarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellen;

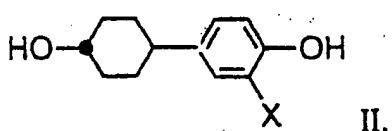
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$,



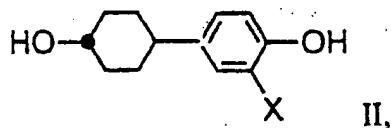
insbesondere $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

[0019] Das wesentliche Strukturelement der Verbindungen der Formel I ist eine Struktureinheit der Formeln a^1 oder a^2



[0020] Verbindungen der Formel (I) mit dem Strukturelement a^1 oder a^2 können ausgehend von Verbindungen der Formel (II), einem 4-(trans-4-hydroxyxyclohexyl)phenol, hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel (II) sind ebenso neu und liegen innerhalb des Rahmens der Erfindung.

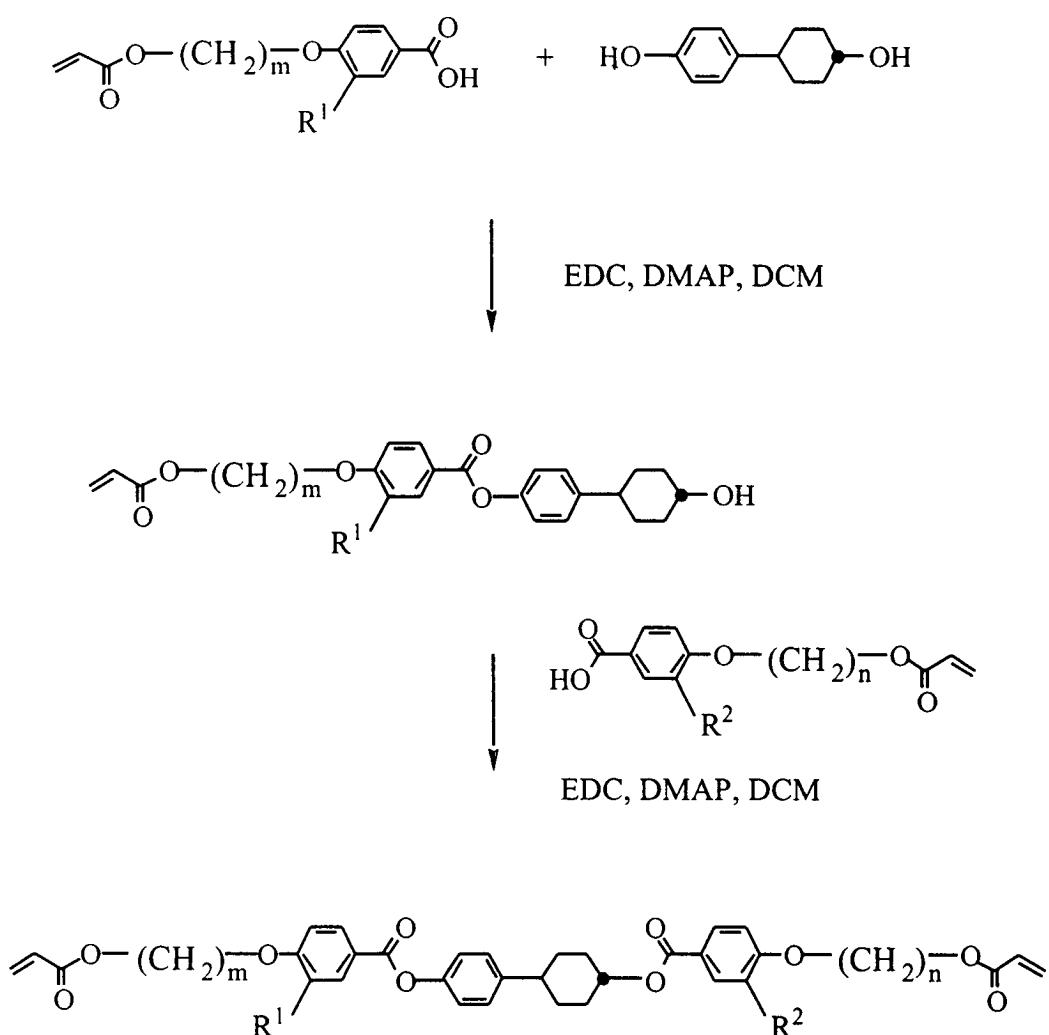


worin

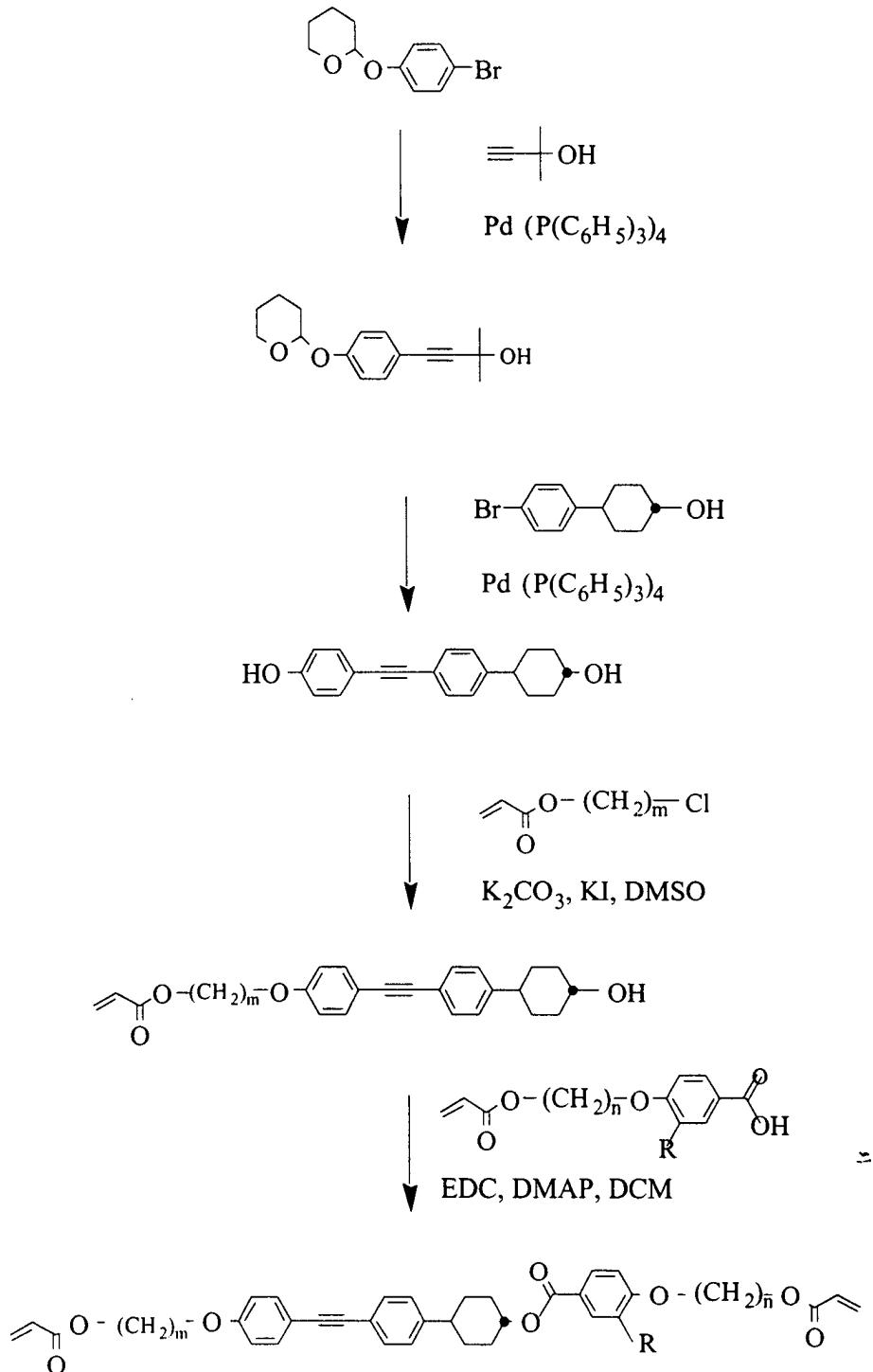
X Halogen, $-\text{CH}_2\text{CH=CH}_2-$, $-\text{OR}^2$, $-\text{COOR}^2$, $-\text{COR}^2$, $-\text{OCOR}^2$ darstellt; und
 $\text{R}^2 \text{ C}_1\text{-C}_{20}\text{-Alkyl}$, insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, darstellt.

[0021] Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I können unter Verwendung bekannter Verfahren, wie zum Beispiel diejenigen in Schema 1–5, leicht synthetisiert werden, Beispielsweise wurde die Bildung der Brücken Z^1 , Z^2 , Z^3 zwischen den in Formel I aufgeführten Ringen oder Ringsystemen A und B in der Flüssigkristallliteratur mehrfach beschrieben und sind einem Fachmann bestens bekannt. Eine geringe Menge an 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol/"Butylhydroxytoluol" (BHT) wird jeder Stufe beigemischt, um unerwünschtes thermisches Vernetzen zu unterbinden.

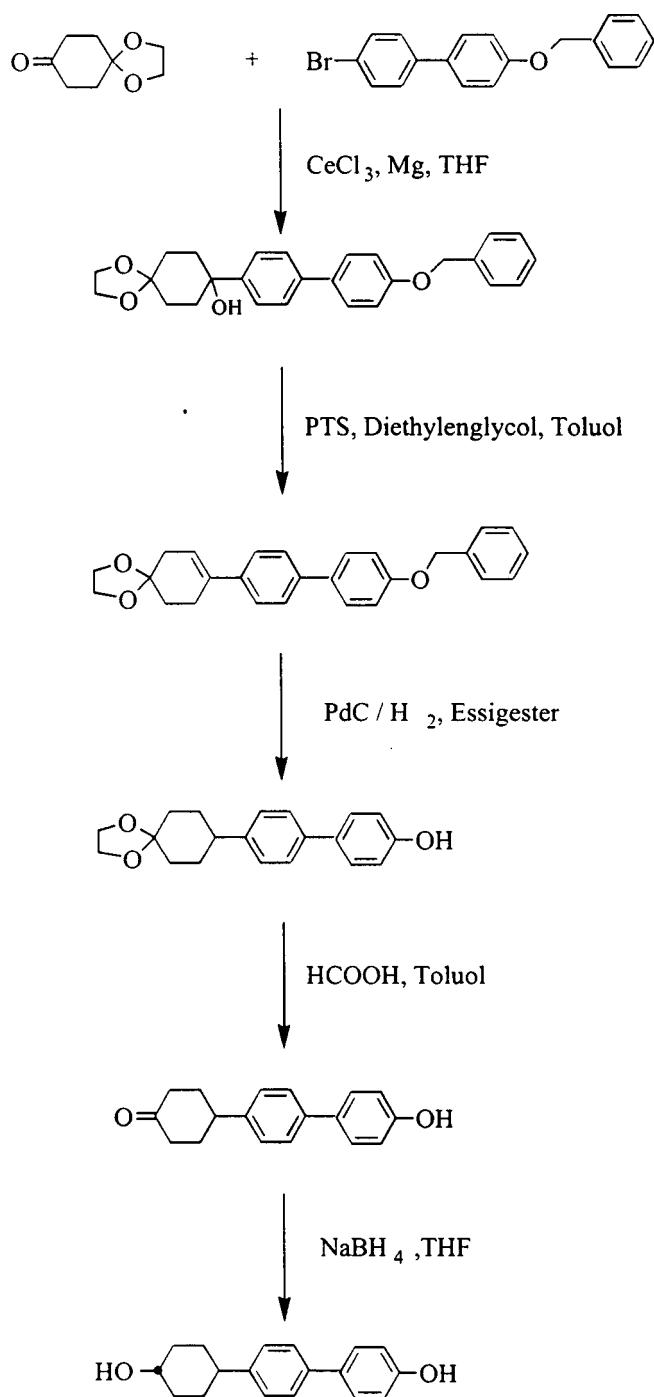
Schema 1

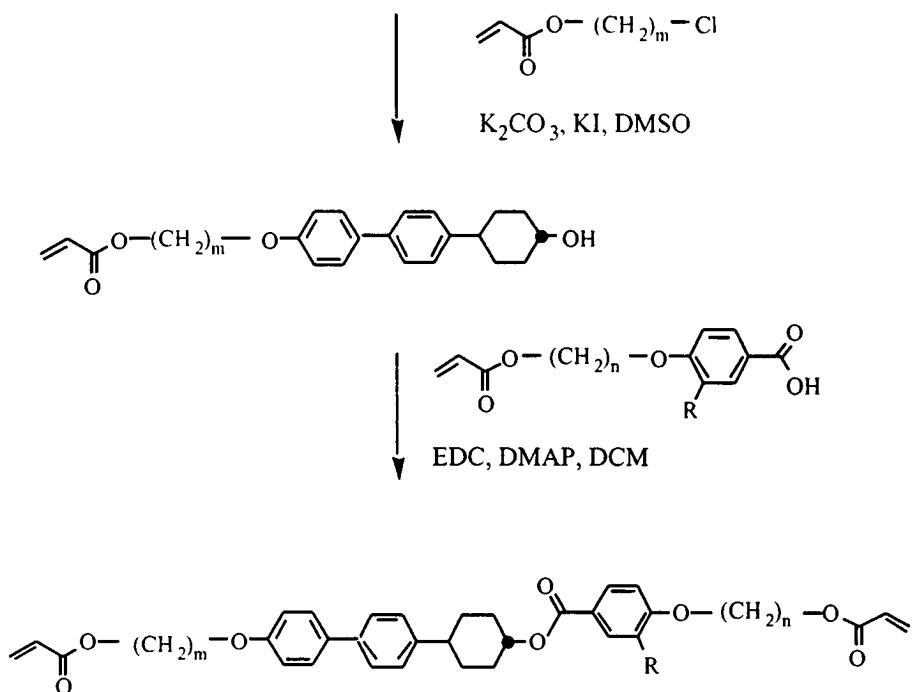


Schema 2

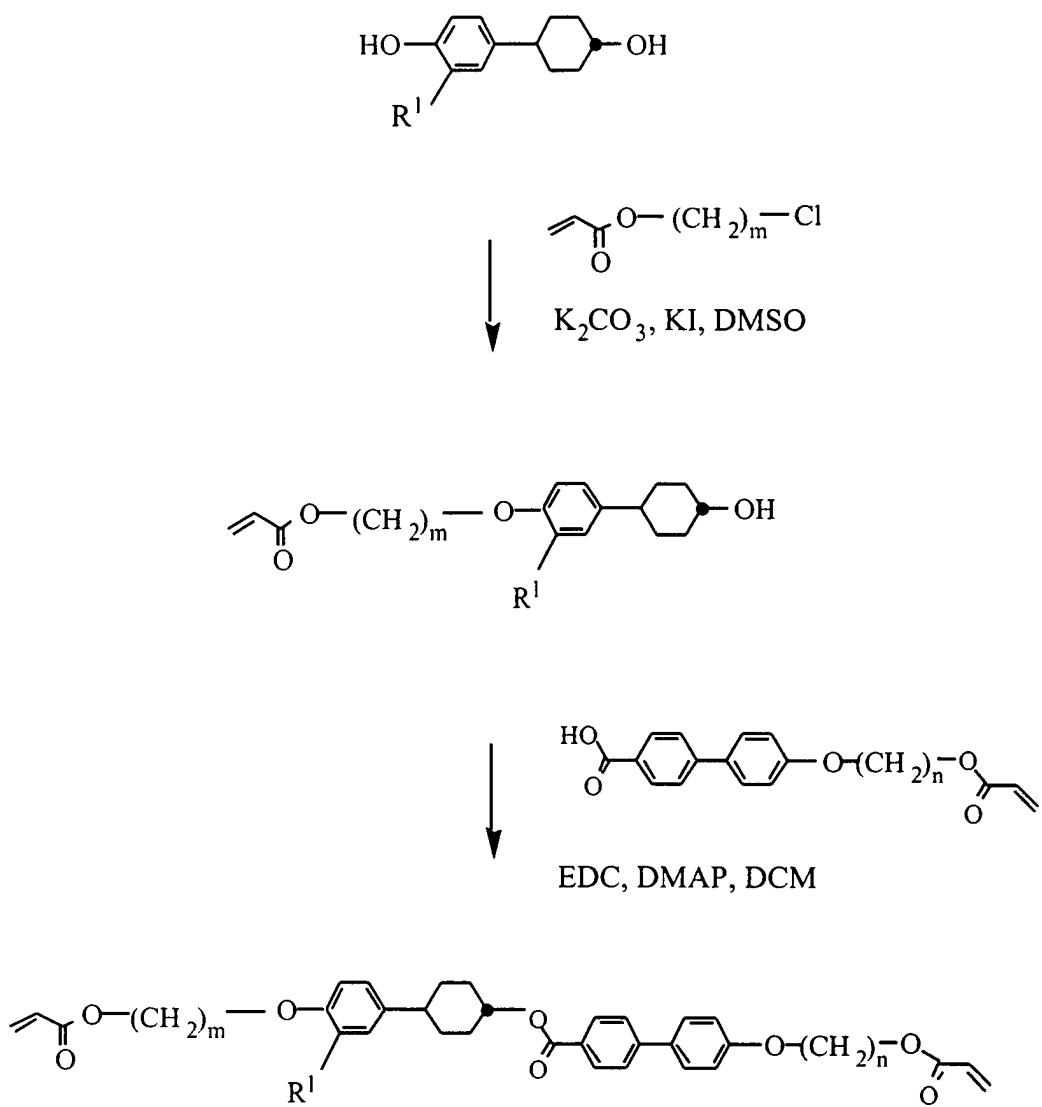


Schema 3

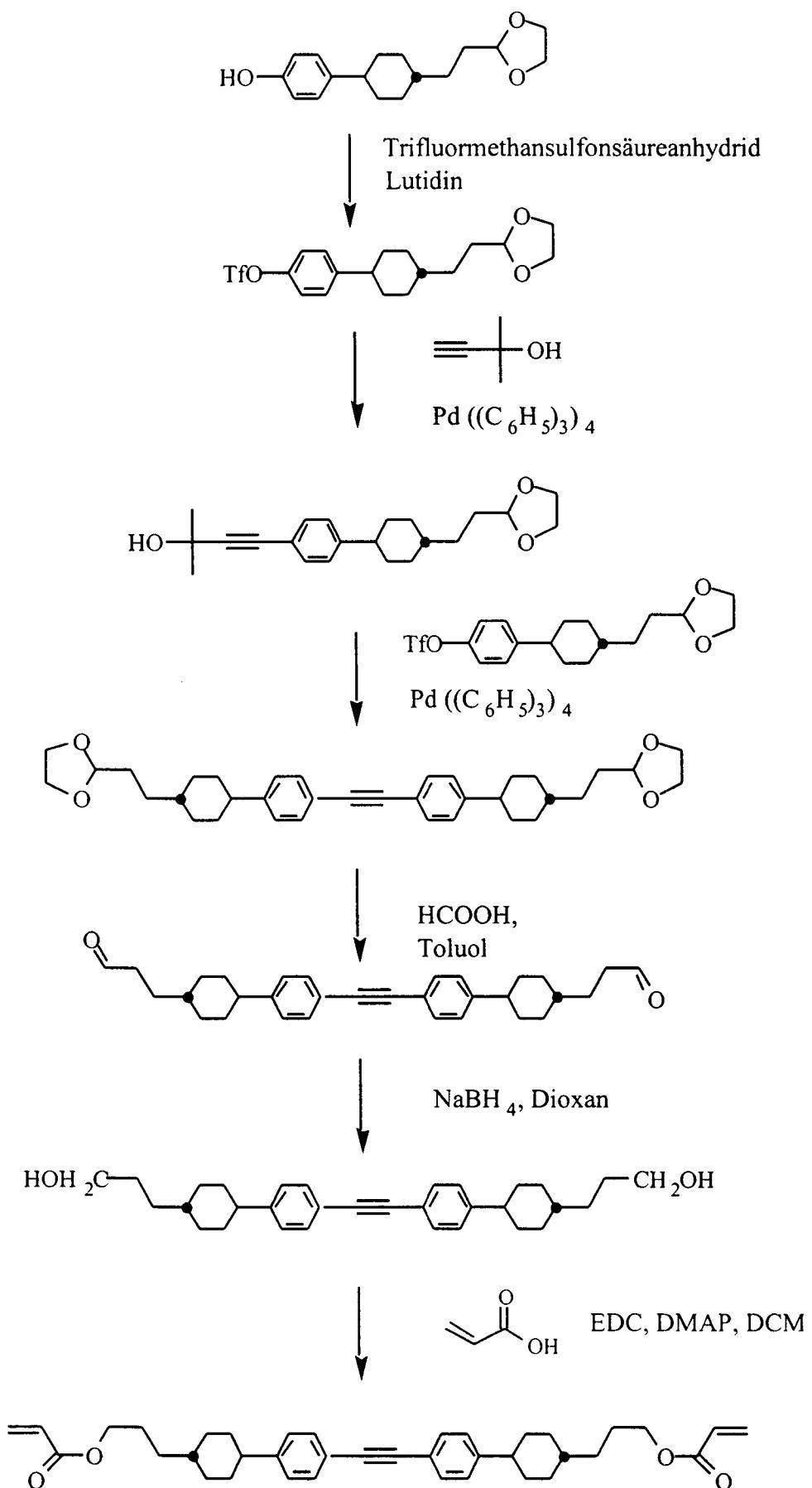




Schema 4



Schema 5

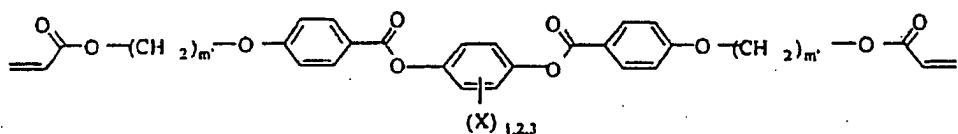
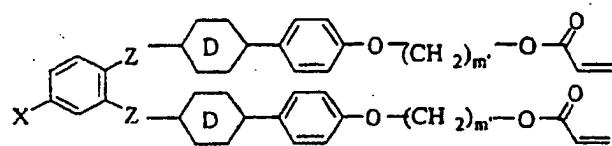


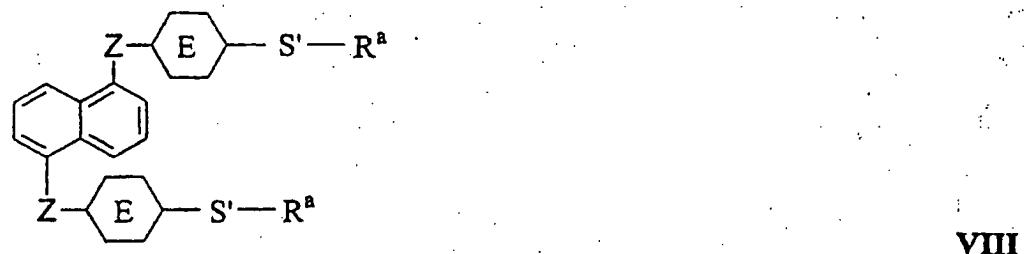
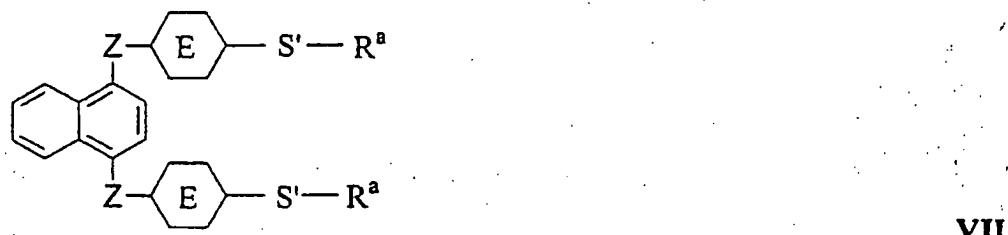
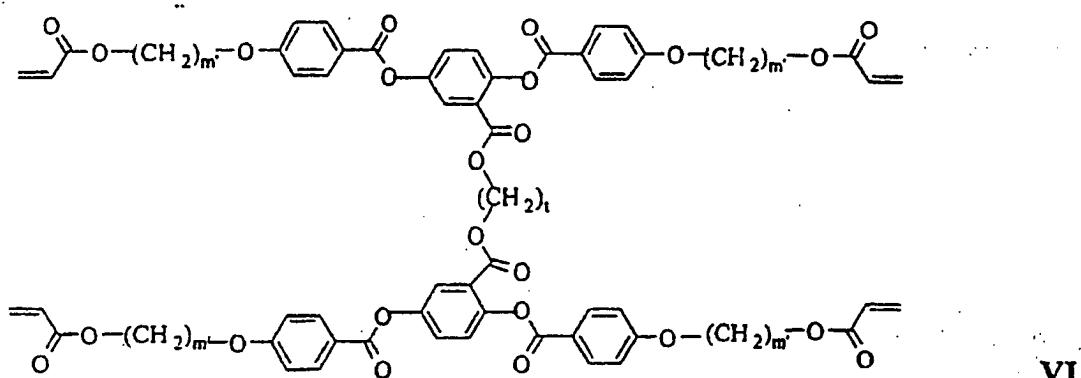
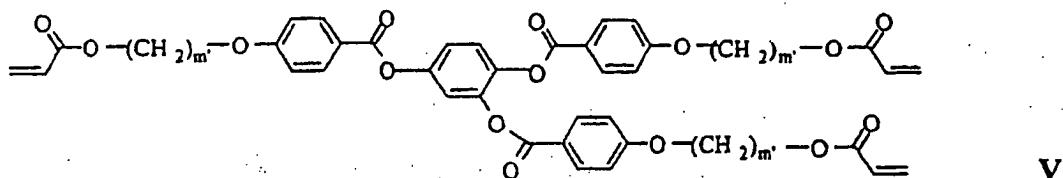
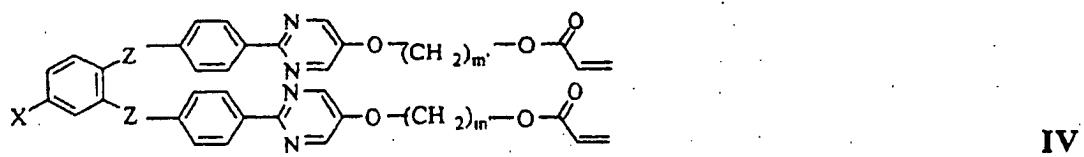
[0022] Die Verbindungen der Formel I können alleine oder in Form von Gemischen mit anderen Verbindungen

der Formel I oder mit anderen Flüssigkristallkomponenten verwendet werden. Bevorzugte Flüssigkristallgemische enthalten mindestens zwei Komponenten. Bei Flüssigkristallgemischen, die neben den Verbindungen der Formel I zusätzliche Komponenten, wird bevorzugt, dass diese zusätzlichen Komponenten eine photovernetzbare Gruppe enthalten. Es können ebenso eine oder mehrere chirale Komponenten im Gemisch enthalten sein.

[0023] Die gute Löslichkeit und Mischbarkeit der Verbindungen der Formel I bedeutet, dass Flüssigkristallgemische mit einem hohen Anteil an Verbindungen der Formel I hergestellt werden können. Solche Gemische können bis zu 100 Gew.-% an Verbindungen der Formel I enthalten.

[0024] Die erfindungsgemäßen Gemische enthalten vorzugsweise nicht nur eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, sondern ebenso eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln

**II****III**



worin

X Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, Formyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbo-nyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellt;

m' eine ganze Zahl von 2 bis 20 darstellt;

t eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellt;

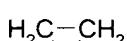
Z -COO-, -OOC-, -OCH₂-, -CH₂O-, -O(CH₂)₃-, -OOC(CH₂)₂-, -COO(CH₂)₃- darstellt;

D 1,4-Phenylene, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexy- len-1,4-phenylene darstellt;

E 1,4-Phenylene oder 2- oder 3-Fluoro-1,4-phenylene darstellt;

S' -(CH₂)_m- oder -O(CH₂)_m- darstellt;

R^a vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-,

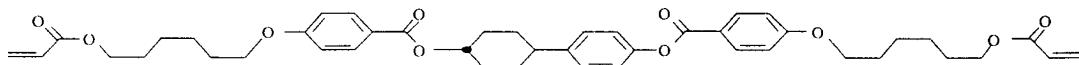


darstellt.

[0025] Die Herstellung der Verbindungen der Formel I sowie Flüssigkristallgemische, die diese Verbindungen enthalten, werden durch die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele weiter veranschaulicht. In den Beispielen bedeutet C eine kristalline, N eine nematische, S eine smektische und I die isotrope Phase.

Beispiel 1

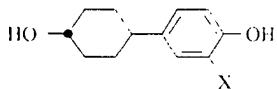
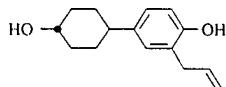
4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure trans-4-[4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-benzoyloxy]-cyclohexyl]-phenylester



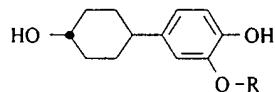
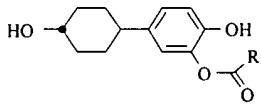
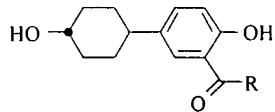
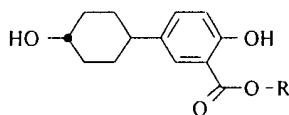
[0026] Zu einer Suspension von 19.2 g (100 mmol) 4-(trans-4-Hydroxy-cyclohexyl)-phenol, 73.0 g (250 mmol) 4-[6-Acryloylhexyloxy]-benzoësäure und 3.0 g (25 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in 0.65 l Dichloromethan (DCM) wurde bei 0°C innerhalb einer Stunde eine Lösung von 48.0 g (250 mmol) N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethyl-carbodiimidhydrochlorid (EDC) in 1 l DCM hinzugefügt. Es wurde noch eine Stunde bei 0°C und anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch auf 1.5 l halbgesättigte NaCl-Lösung gegossen und dreimal mit je 0.6 l DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 0.4 l halbgesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Der Rückstand wurde mittels Chromatographie (an einer Säule gefüllt mit 2.3 kg Kieselgel) unter Verwendung von Toluol/Essigsäure 95 : 5 als Eluiermittel gereinigt. Umlkristallisation aus Toluol ergab 12.3 g 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure trans-4-[4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-benzoyloxy]-cyclohexyl]-phenyl ester; Schmelzpunkt (C-S_F) 84°C, Phasenübergänge (S_F-S_G) 107°C, (S_G-N) 162°C.

[0027] Asymmetrische Verbindungen mit Phenylester-Resten, die zu beiden Seiten des 4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenols unterschiedlich substituiert sind, wurden mittels einer 2-Schritt Synthese analog derjenigen in Schema 1 hergestellt. Monoveresterung der reaktiveren phenolischen Hydroxygruppe des 4-(trans-4-Hydroxy-cyclohexyl)-phenols und anschliessende Veresterung mit einer anders substituierten Phenylcarbonsäure ergab den asymmetrischen substituierten Diester.

[0028] Die folgenden in 2-Position monosubstituierten 4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenole wurden gemäss einem ähnlichen Verfahren hergestellt:



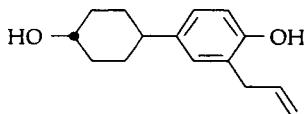
X = F oder Cl



R = C₁-C₂₀-Alkyl
vorzugsweise C₁-C₁₂-Alkyl

[0029] Die als Ausgangsmaterial verwendeten substituierten 4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)phenole können beispielsweise nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

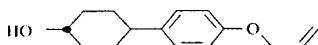
a) 2-Alkyl-4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenol



[0030] 3.5 g trans-4-(4-Allyloxy-phenyl)-cyclohexanol wurden für eine Stunde unter Stickstoff bei 240°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in ca. 100 ml Essigester gelöst und über wenig Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus Cyclohexan/tert.Butyl-methylether gereinigt, um 2.9 g 2-Allyl-4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenol zu ergeben.

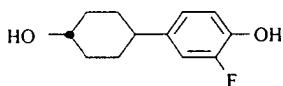
[0031] Das als Ausgangsmaterial verwendete trans-4-(4-Allyloxyphenyl)-cyclohexanol wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

trans-4-(4-Allyloxy-phenyl)-cyclohexanol



[0032] Zu einer Suspension von 3.84 g (20 mmol) p-(trans-4-Hydroxycyclohexyl)-phenol und 2.8 g (20.5 mmol) Kaliumcarbonat in 40 ml Aceton wurde 2.66 g (22 mmol) Allylbromid gegeben. Das erhaltene Gemisch wurde über Nacht unter Stickstoff bei Rückfluss gerührt. Anschliessend wurde das Gemisch in 200 ml Wasser gegossen und zweimal mit 200 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 100 ml 10%iger NaOH-Lösung und einmal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und durch Entfernen des Lösungsmittels eingeengt. Der Rückstand wurde durch Umkristallisieren aus Essigester gereinigt, um 3.7 g trans-4-(4-Allyloxy-phenyl)-cyclohexanol zu ergeben.

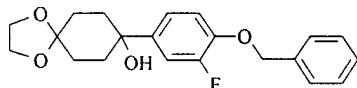
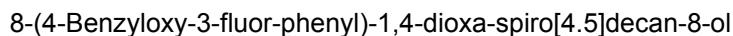
b) 2-Fluor-4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenol



[0033] 0.76 g (20 mmol) NaBH₄ wurden unter Stickstoff in 30 ml THF suspendiert und auf 0°C gekühlt. Bei

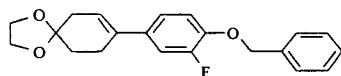
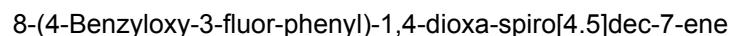
derselben Temperatur wurden über einen Zeitraum von 15 Minuten eine Lösung von 4.16 g 4-(3-Fluor-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexanon in 50 ml THF tropfenweise hinzugegeben und das entstandene Gemisch wurde bei 0°C gerührt bis kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. Dann wurden bei einer Temperatur von 0–10°C 10 ml 25%ige HCl hinzugeropft und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus Isopropanol ergab 2-Fluor-4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenol.

[0034] Das als Ausgangsmaterial verwendete 4-(3-Fluor-4-hydroxyphenyl)-cyclohexanon wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

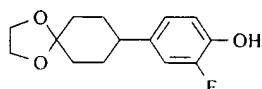


[0035] 24.65 g (101 mmol) CeCl_3 wurden unter Stickstoff vorgelegt. 247 ml THF wurden bei 0°C über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzugeropft und die erhaltene Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Am nächsten Tag wurde durch Zugabe von ungefähr 10% einer Lösung aus 23.11 g (100 mmol) 1-Benzylxy-4-brom-2-fluor-benzol in 100 ml THF zu einem Gemisch von 24.31 g (100 mmol) Magnesium und einigen Körnchen Iod eine Grignard-Lösung hergestellt. Die Reaktion wurde durch Erwärmen mit einem Fön gestartet und bei Erreichen der Rückflusstemperatur wurde über einen Zeitraum von 40 Minuten die restliche Lösung tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung wurde unter Rückfluss für weitere 2 Stunden gerührt, wonach man sie auf Raumtemperatur abkühlen liess.

[0036] Die am Tag zuvor hergestellte CeCl_3 -Lösung wurde wieder auf 0°C abgekühlt und die frisch hergestellte Grignard-Lösung über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 0 bis 5°C hinzugeropft. Das Gemisch wurde für weitere 2 Stunden bei 0°C gerührt wonach dann bei 0°C eine Lösung aus 21.08 g (135 mmol) 1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-8-ol in 150 ml THF hinzugeropft wurde. Anschliessend liess man das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Das Reaktionsgemisch wurde dann in 300 ml 10%igen Eisessig gegossen, durch Zusatz von wenig Eis bei 20°C gehalten und für weitere 20 Minuten gerührt. Das Produkt wurde dreimal mit 250 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 250 ml halbgesättigter NaCl -Lösung und einmal mit 200 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels ergab den konzentrierten organischen Rückstand. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester als dem Eluiermittel gereinigt, um das 8-(4-Benzylxy-3-fluor-phenyl)-1,4-dioxa-spiro[4.5]decan-8-ol – Produkt zu ergeben.



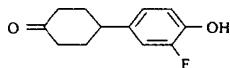
[0037] 28.67 g (80 mmol) 8-(4-Benzylxy-3-fluor-phenyl)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-8-ol, 9.93 g (160 mmol) Diethylenglykol und 0.76 g (4 mmol) p-Toluolsulfonsäure wurden in 150 ml Toluol für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde abgekühlt und in 500 ml gesättigte NaHCO_3 -Lösung gegossen und dreimal mit 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 300 ml halbgesättigter NaCl -Lösung gewaschen und das Lösungsmittel wurde entfernt um eine konzentrierte Probe zu ergeben. Das Produkt 8-(4-Benzylxy-3-fluor-phenyl)-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-7-ene wurde durch Umkristallisieren aus tert.-Butylmethyl-ether erhalten.



[0038] Ein Gemisch umfassend 2 ml Essigsäure und 23.83 g (70 mmol) 8-(4-Benzylxy-3-fluor-phenyl)-1,4-dioxa-spiro[4.5]dec-7-ene in 200 ml Toluol, 2 ml Essigsäure wurde bei Raumtemperatur in Gegenwart

von 2.38 g 10% Palladium/C Hydrierkatalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoffsaueraufnahme wurde das Reaktionsgemisch durch Dicalite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt um das Rohprodukt zu ergeben. Das Produkt wurde mittels Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester als Eluiermittel gereinigt, um 4-(1,4-Dioxa-spiro[4.5]dec-8-yl)-2-fluor-4-phenol zu ergeben.

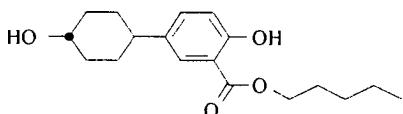
4-(3-Fluor-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexanone



[0039] 75 ml Ameisensäure wurden zu einer Lösung von 16.40 g (65 mmol) 4-(1,4-Dioxa-spiro[4.5]dec-8-yl)-2-fluor-4-phenol in 150 ml Toluol hinzugegeben und unter Stickstoff bei 40°C gerührt bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Man liess das Gemisch abkühlen, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung und zweimal mit 100 ml NaHCO₃-Lösung neutral gewaschen. Entfernen des Lösungsmittels ergab 4-(3-Fluor-4-hydroxyphenyl)-cyclohexanon.

[0040] Nach einem analogen Verfahren wurde 2-Chlor-4-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-phenol hergestellt.

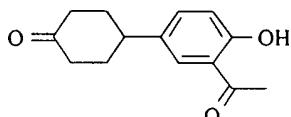
c) 2-Hydroxy-5-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester



[0041] Das Produkt wurde analog Beispiel 1b aus 6.13 g (20 mmol) 2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester und 0.76 g (20 mmol) NaBH₄ hergestellt. Umkristallisation aus Isopropanol ergab das 2-Hydroxy-5-(trans-4-hydroxy-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester-Produkt.

[0042] Der als Ausgangsmaterial verwendete Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

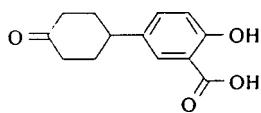
4-(3-Acetyl-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexanone



[0043] Eine Lösung von 9.31 g (118,6 mmol) Acetylchlorid wurde bei 0–5°C über einen Zeitraum von 30 Minuten zu einer Suspension von 17.73 g (133 mmol) Aluminiumchlorid in 150 ml DCM hinzugeropft. Eine Lösung von 19.02 g (100 mmol) 4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexanon in 50 ml DCM wurde ebenfalls bei einer Temperatur von 0–5°C über einen Zeitraum von 30 Minuten zu diesem Gemisch hinzugeropft. Das erhaltene Gemisch wurde für weitere 90 Minuten bei dieser Temperatur gerührt bis kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar war.

[0044] Dann wurde das Gemisch auf 100 g Eis und 100 g Wasser gegossen und für eine Stunde intensiv gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase wurde zweimal mit 40 ml DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels ergab das Rohprodukt als Rückstand. Umkristallisation des Rohproduktes aus Ethanol ergab 4-(3-Acetyl-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexanon.

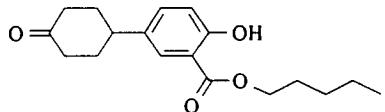
2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure



[0045] Zu einer Lösung von 39.60 g (990 mmol) NaOH in 194 ml Wasser wurde über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 0–5°C 43.15 g (270 mmol) Brom hinzugeropft und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur

gerührt. 20.91 g (90 mmol) 4-(3-Acetyl-4-hydroxy-phenyl)-cyclohexanon wurden bei 70°C in 100 ml Dioxan gelöst, danach liess man auf Raumtemperatur abkühlen und die entstandene Emulsion wurde dann zur Alkalibromidlösung hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 Stunden bei 40°C und anschliessend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. 52 ml 37%ige HCl wurde unter leichter Kühlung tropfenweise hinzugegeben und das Gemisch wurde für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Umkristallisation aus Essigester ergab 2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure.

2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester



[0046] 13.60 g (70 mmol) 2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure wurden in 90 ml Acetonitril suspendiert. Dann wurden tropfenweise bei 20°C über einen Zeitraum von 10 Minuten 10.66 g (70 mmol) 1,8-Diaza-bicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5) (DBU) und anschliessend über einen Zeitraum von 10 Minuten 11.63 g (77 mmol) Pentylbromid hinzugegeben. Die Suspension wurde dann für 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser gegossen und dreimal mit 150 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 200 ml 1 N HCl und dreimal mit 150 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Entfernen des Lösungsmittels ergab das Rohprodukt, das mittels Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester als Eluiermittel 2-Hydroxy-5-(4-oxo-cyclohexyl)-benzoësäure pentylester ergab.

[0047] In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt

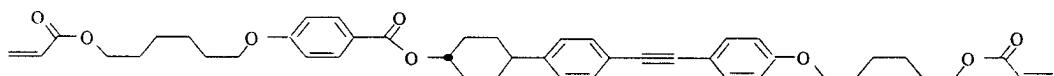
R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	Phasen-übergänge
	(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		Smp. (C-S _F) 81 °C, S _F -S _C 104 °C, S _C -N 140 °C.
	(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
	(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		Smp. (C-S _F) 84 °C, S _F -S _B 96 °C, S _B -S _C 114 °C, S _C -N 165 °C.
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		Smp. (C-N) 95 °C, Klp. (N-I) 136 °C.
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH _{2</sub}		

	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

Beispiel 2

4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure trans-4-[4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-phenylethynyl]-phenyl]-cyclohexyl ester



[0048] Unter Verwendung desselben, wie in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens liess man 4.47 g (10 mmol) Acrylsäure trans-6-[4-[4-(4-hydroxycyclohexyl)-phenylethynyl]-phenoxy] hexylester, 3.22 g (11 mmol) 4-[6-Acryloyloxy]-benzoësäure, 0.13 g (1.1 mmol) DMAP und 2.11 g (11 mmol) EDC miteinander reagiert. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Toluol/Essigester 95 : 5 als Eluiermittel und Umkristallisation aus Toluol ergab 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure trans-4-[4-[6-acryloyloxy-hexyloxy)-phenylethynyl]-phenyl]-cyclohexyl ester.

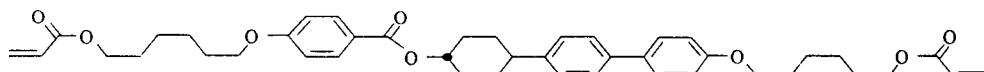
[0049] Das Acrylsäure trans-6-[4-[4-(4-hydroxycyclohexyl)-phenylethynyl]-phenoxy] hexyl ester Ausgangsmaterial wurde nach bekanntem Verfahren (A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi, Synthesis Communications 1984, 571) aus 4-Ethynyl-phenol und trans 4-(4-Brom-phenyl)-cyclohexanol und anschliessender Veresterung mit Acrylsäure 6-chloro-hexyl ester hergestellt (vgl. Schema 2).

[0050] In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	Phasen-übergänge
	(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
	(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
	(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
	(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

Beispiel 3

4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoesäure trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl ester



[0051] Unter Verwendung desselben, wie in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens liess man 4.23 g (10 mmol) Acrylsäure trans-6-[4'-(4-hydroxycyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester, 3.22 g (11 mmol) 4-[6-Acryloyloxy]-benzoesäure, 0.13 g (1.1 mmol) DMAP und 2.11 g (11 mmol) EDC miteinander reagiert. Das Rohprodukt wurde mittels chromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Toluol/Essigester 95 : 5 als Eluiermittel gereinigt. Das 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoesäure trans-4-[4'-(6-acryloyloxyhexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexylester-Produkt wurde durch Umkristallisation aus Toluol isoliert.

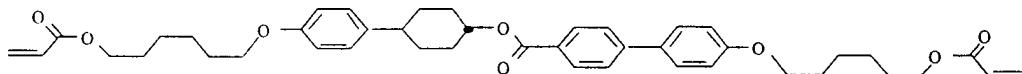
[0052] Der als Ausgangsmaterial verwendete Acrylsäure trans-6-[4'-(4-hydroxycyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester wurde nach bekannten Verfahren mittels der Grignard-Kopplung von 4-(4-Bromphenyl)phenol und 1,4-Dioxa-spiro[4.5]decan-8-one (analog zu Beispiel 1b) mit anschliessender Reduktion der Ketogruppe und Williamson-Veretherung der phenolischen Hydroxygruppe mit Acrylsäure 6-chlor-hexylester hergestellt (vgl. Schema 3).

[0053] In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	Phasen-übergänge
	(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
	(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
	(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
	(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

Beispiel 4

4'-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-carbonsäure trans-4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-phenyl]-cyclohexyl ester



[0054] Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens liess man 3.46 g (10 mmol) Acrylsäure trans 6-[4-(4-hydroxycyclohexyl)-phenoxy]-hexylester, 3.68 g (10 mmol) 4'-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-carbonsäure, 0.12 g (1 mmol) DMAP und 2.11 g (11 mmol) EDC miteinander reagierte. Das erhaltene Produkt wurde mittels chromatographischer Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) als Eluiermittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Aceton/Ethanol (1 : 2) isoliert, um 4'-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-carbonsäure trans-4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-phenyl]-cyclohexyl ester (Schmelzpunkt (C-Sx) 75.3°C, Polymerisierung bei T > 150°C) zu ergeben.

[0055] Das Acrylsäure trans 6-[4-(4-hydroxy-cyclohexyl)-phenoxy]-hexyl ester Ausgangsmaterial wurde durch Williamson-Veretherung von 4-(trans-4-Hydroxy-cyclohexyl)-phenol mit Acrylsäure 6-chlor-hexyl ester (vgl. Schema 4) erhalten. Die in Beispiel 1 genannten substituierten 4-(trans-4-Hydroxy-cyclohexyl)-phenole wurden ebenso auf ähnliche Weise alkyliert.

[0056] In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	Phasen-übergänge
-	(CH ₂) ₃ O			O(CH ₂) ₃		
-	(CH ₂) ₄ O			O(CH ₂) ₄		

	(CH ₂) ₅ O			O(CH ₂) ₅		
	(CH ₂) ₇ O			O(CH ₂) ₇		
	(CH ₂) ₈ O			O(CH ₂) ₈		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₆ O			O(CH ₂) ₆		

Beispiel 5

Acrylsäure 3-[trans-4-[4-[trans-4-(3-acryloyloxy-propyl)-cyclohexyl]-phenylethyynyl]-phenyl]-cyclohexyl]-propylester



[0057] Unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens liess man 2.29 g (5 mmol) 3-[trans-4-[4-[trans-4-(3-Hydroxypropyl)-cyclohexyl]-phenylethyynyl]-phenyl]-cyclohexyl]-propan-1-ol, 1.08 g (15 mmol) Acrylsäure, 0.18 g (1.5 mmol) DMAP und 2.88 g (15 mmol) EDC miteinander reagieren. Das Rohprodukt wurde mittels chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigester (4 : 1) als Eluiermittel gereinigt. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Aceton/ Ethanol (1 : 2) isoliert, um Acrylsäure 3-[trans-4-[4-[trans-4-(3-acryloyloxy-propyl)-cyclohexyl]-phenylethyynyl]-phenyl]-cyclohexyl]-propylester zu ergeben.

[0058] Das 3-[trans-4-[4-[trans-4-(3-Hydroxy-propyl)-cyclohexyl]-phenylethyynyl]-phenyl]-cyclohexyl]-propan-1-ol Ausgangsmaterial wurde ausgehend von 4-(4-Hydroxy-phenyl)-cyclohexanon hergestellt. Die benötigte Kettenlänge des Spacers wurde zuerst mittels einer Wittig-Reaktion synthetisiert, gefolgt von katalytischer Hydrierung der entstandenen Doppelbindung. Die phenolische Hydroxygruppe wurde dann zum korrespondierenden Triflat überführt, welches dann nach bekannter Methode zum Diarylacetylen gekoppelt wurde (A. Carpita, A. Lessi, R. Rossi, Synthesis Communications 1984, 571). Säurekatalysierte Abspaltung der Dioxolan-Schutzgruppen und anschliessende Reduktion mit Natriumborhydrid ergab den gewünschten Dialkohol (vgl. Schema 5).

[0059] In analoger Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

R	S ¹	A-Z ¹	B	S ²	R	
	(CH ₂) ₄			(CH ₂) ₄		
	(CH ₂) ₅			(CH ₂) ₅		
	(CH ₂) ₆			(CH ₂) ₆		
	(CH ₂) ₇			(CH ₂) ₇		

Beispiel 6

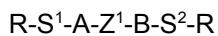
[0060] Ein Gemisch aus 64 Gew.-% 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure, 4-[4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)benzoyloxy]-2-pentyloxycarbonyl-phenylester, 20 Gew.-% 4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)-benzoësäure trans-4-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-benzoyloxy]-cyclohexyl]-phenyl ester, 12 Gew.-% 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure 4-[4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)benzoyloxy]-2-methyl-phenylester und 4 Gew.-% 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoësäure 4-[4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)benzoyloxy]-2-chlorphenylester wurde hergestellt. 2 Gew.-% eines Photoinitiators (IRGACURE, Ciba-Geigy) und 2 Gew.-% BHT wurde dazugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde in Anisol gelöst (20 Gew.-%) und dann bei 900 Umdrehungen pro Minute auf eine mit geriebenem Polyimid (SE 510, NISSAN) beschichtete Glasplatte geschleudert. Die Schicht wurde im Vakuumschrank bei Raumtemperatur unter Vakuum mit Xenon-Licht vernetzt (z. B. 30 Minuten). Eine parallel orientierte nematische Schicht mit einer Schichtdicke von 1 µm und mit einer Doppelbrechung von ca. 0.15 wurde erzeugt. Diese Schicht fungiert als ein optischer Retarder.

Beispiel 7

[0061] 2 Gew.-% IRGACURE und 2 Gew.-% BHT wurden zu einem Gemisch mit der gleichen Zusammensetzung wie in Beispiel 6 spezifiziert hinzugegeben. Das entstandene Gemisch wurde in Anisol gelöst (20 Gew.-%) und dann bei 900 Umdrehungen pro Minute auf eine Glasplatte geschleudert, die zuvor mit einer Orientierungsschicht aus Methacryloyloxyethyl-3-(E)-[4-cyano-4'-biphenyl]acrylat beschichtet wurde, wobei sich ein photopolymerisierbares Netzwerk (photo polymerisable network, PPN) bildet. Diese Orientierungsschicht besaß eine vorgegebene Struktur, die durch Bestrahlen mit linear polarisiertem Licht durch eine Maske gebildet wurde. Die neue Schicht (auf der PPN Schicht) wurde bei 40°C auf einer Wärmebank getrocknet, dann im Vakuumschrank bei Raumtemperatur unter Vakuum mit Xenon-Licht belichtet. Die eingeschriebene Originalstruktur blieb erhalten und wurde vom neuen Netzwerk präzise übernommen. Eine klare Doppelbrechung (Δn) war erkennbar. Diese Schicht fungiert als ein räumlich strukturierter optischer Retarder.

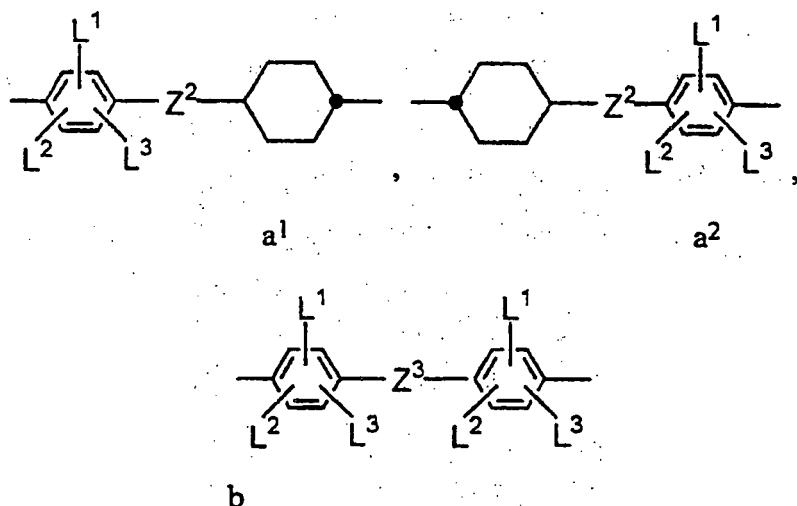
Patentansprüche

1. Verbindungen mit der allgemeinen Formel I



worin

A und B unabhängige Ringsysteme mit den Formeln a¹, a² oder b darstellen



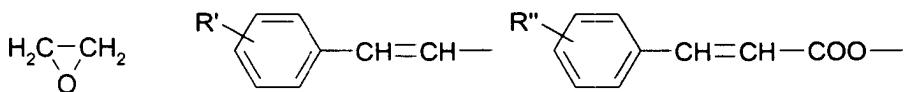
worin im trans-1,4-Cyclohexylenring ein oder zwei nicht benachbarte CH₂ Gruppen durch Sauerstoff ersetzt werden können und worin im 1,4-Phenylenring ein oder zwei nicht benachbarte CH Gruppen durch Stickstoff ersetzt werden können;

L¹, L², L³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkyloxy, C₁-C₂₀-Alkyloxy-carbonyl, Formyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellen;

Z¹, Z², Z³ unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃-, -(CH₂)₃O- oder -C≡C- darstellen;

S¹, S² unabhängig voneinander eine Spacereinheit darstellen, wie zum Beispiel eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppierung -(CH₂)_r, falls notwendig einfach oder mehrfach mit Fluor substituiert, oder -((CH₂)₂O)_r-, oder eine Kette mit der Formel -(CH₂)_r-Y-(CH₂)_s-, worin Y eine Einfachbindung oder eine verknüpfende funktionelle Gruppe wie zum Beispiel -O-, -COO-, -OOC-, -NR¹-, NR¹-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-COO-, -OCO-NR¹-, -NR¹-CO-NR¹-, -O-OC-O-, -CH=CH-, -C≡C- darstellt; worin R¹ Wasserstoff darstellt und worin r und s je eine ganze Zahl von 0 bis 20 darstellen unter der Bedingung dass 2 ≤ (r + s) ≤ 20 ist;

R vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-, CH₂=C(Ph)-COO-, CH₂=CH-COO-Ph-, CH₂=CH-CO-NH-, CH₂=C(CH₃)-CONH-, CH₂=C(Cl)-CONH-, CH₂=C(Ph)-CONH-, CH₂=C(COOR')-CH₂-COO-, CH₂=CH-O-, CH₂=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH₃-C(=NR')-, cis oder trans-HOOC-R'=CR'-COO-,



darstellt;

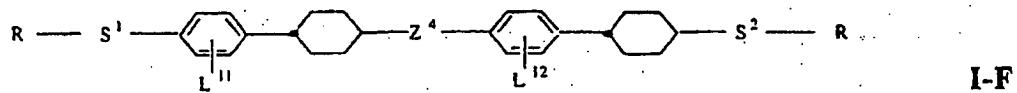
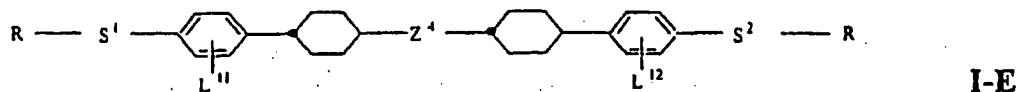
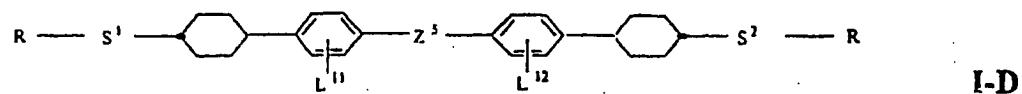
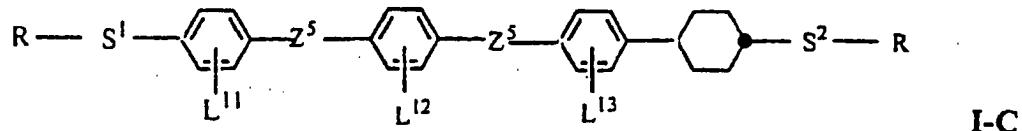
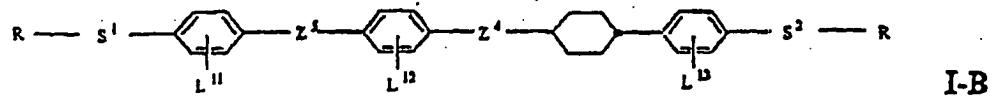
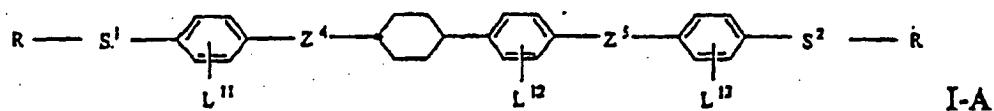
Ph Phenyl darstellt;

R' Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Pentyl darstellt;

R'' Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen darstellt;

mit der Massgabe, dass mindestens einer der Ringsysteme A oder B ein Ringsystem der Formel a¹ oder a² darstellt, Z¹ und/oder Z² eine Einfachbindung darstellt und -R-S¹ und R-S² keine -O-O- oder -N-O- Gruppen enthalten.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1 mit den Formeln I-A bis I-F



worin ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 Gruppen des trans-1,4-Cyclohexylenringes durch Sauerstoff ersetzt werden können und ein oder zwei nicht benachbarte CH Gruppen des 1,4-Phenylenringes durch Stickstoff ersetzt werden können;

L^{11} , L^{12} , L^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkoxy-

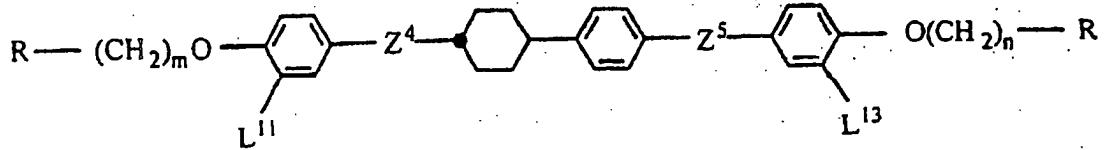
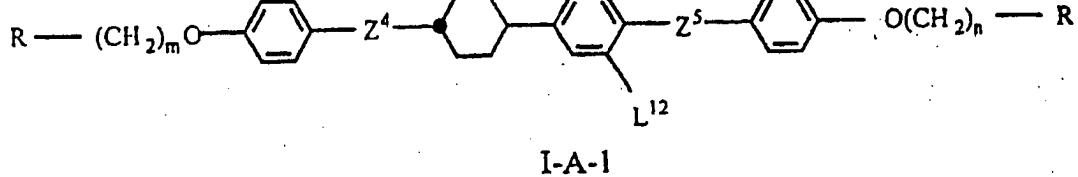
carbonyl, Formyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_{20}$ -Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellen;

Z^4 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$, $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt;

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt; und

S^1 , S^2 und R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

3. Eine Verbindung gemäss Anspruch 1 oder Anspruch 2 mit der Formel I-A-1 oder I-A-2



I-A-2

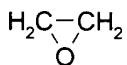
worin L^{11} , L^{12} , L^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkenyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkoxy, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alk-

oxycarbonyl, Formyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkylcarbonyl, $C_1\text{-}C_{12}$ -Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellen;

Z^4 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$ darstellt;

Z^5 eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ darstellt;

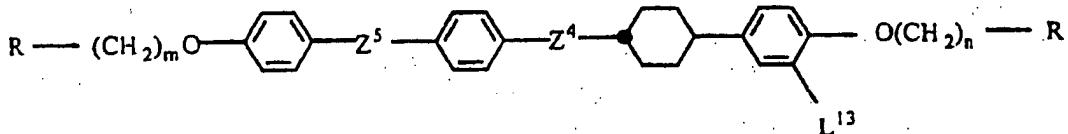
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-,



insbesondere CH₂=CH-COO- darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 2 mit der Formel I-B-1



IB-1

worin

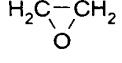
L¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Formyl, C₁-C₁₂-Alkylcarbo-

nyl, C₁-C₁₂-Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellt;

Z⁴ -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, insbesondere -COO-, darstellt;

Z⁵ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -COO-, -OOC- oder -C≡C-, insbesondere eine Einfachbindung, darstellt;

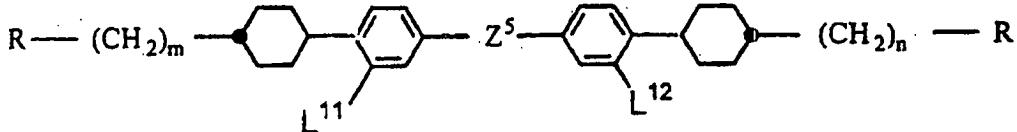
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-,



insbesondere CH₂=CH-COO- darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

5. Verbindungen gemäss Anpruch 2 mit der Formel I-D-1



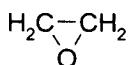
I-D-1

worin

Z⁵ eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -COO-, -OOC- oder -C≡C- darstellt;

L¹¹, L¹² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkenyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₁-C₁₂-Alkoxy carbonyl, Formyl, C₁-C₁₂-Alkylcarbonyl, C₁-C₁₂-Alkylcarbonyloxy, Fluor, Chlor, Cyano oder Nitro darstellen;

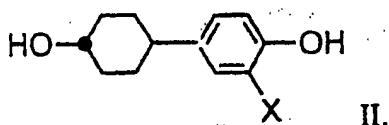
R vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-,



insbesondere CH₂=CH-COO- darstellt;

m, n je unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere von 2 bis 12, darstellen.

6. Eine Verbindung der Formel II



worin

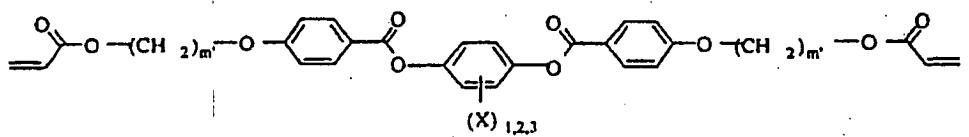
X Halogen, -CH₂-CH=CH₂-, -OR², -COOR², -COR², -OCOR² darstellt; und

R² C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, darstellt.

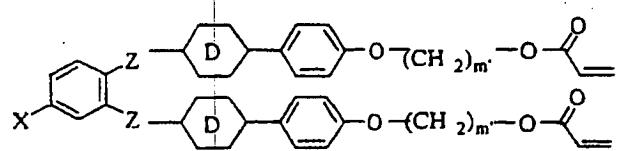
7. Verwendung einer Verbindung der Formel II gemäss Anspruch 6 in der Herstellung von Flüssigkristallverbindungen der Formel I.

8. Vernetzbare Flüssigkristallgemische bestehend aus mindestens 2 Komponenten, von welchen mindestens eine eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert darstellt.

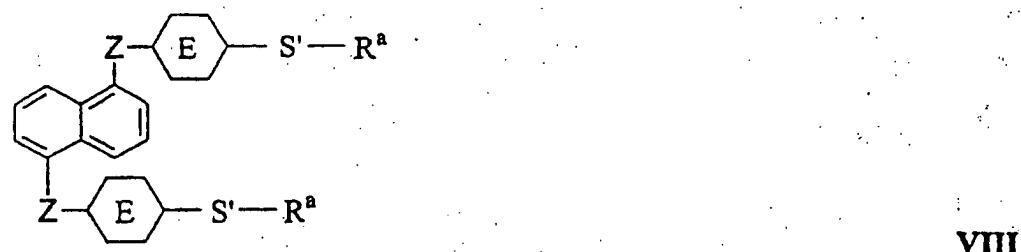
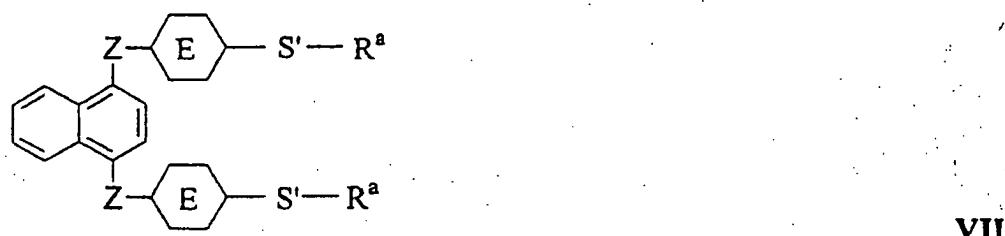
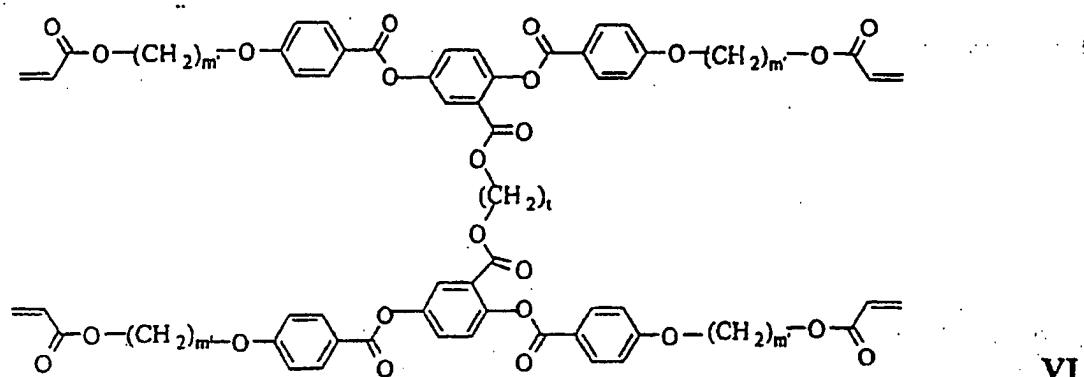
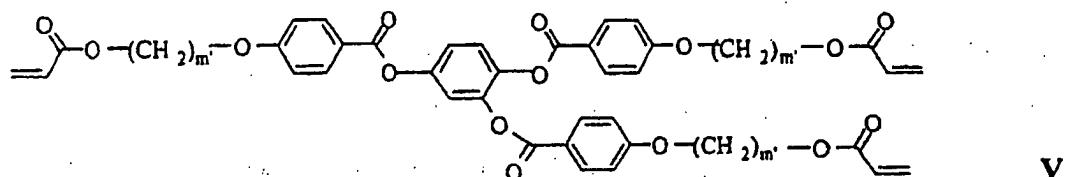
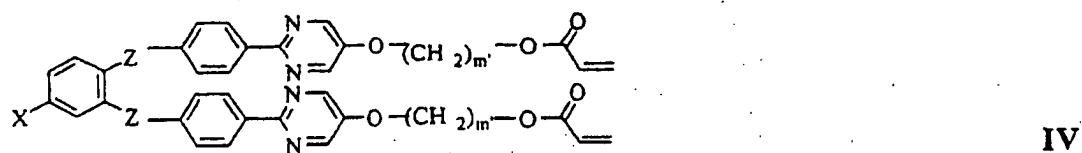
9. Vernetzbare Flüssigkristallgemische gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie nicht nur eine oder mehrere Verbindungen der Formel 2, sondern ebenso eine oder mehrere Verbindungen der Gruppen der Formeln



II



III



umfassen,
worin

X Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkoxy carbonyl, Formyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbo-
nyl, C₁-C₂₀-Alkylcarbonyloxy, Halogen, Cyano oder Nitro darstellt;

m' eine ganze Zahl von 2 bis 20 darstellt;

t eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellt;

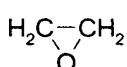
Z -COO-, -OOC-, -OCH₂-, -CH₂O-, -O(CH₂)₃-, -OOC(CH₂)₂-, -COO(CH₂)₃- darstellt;

D 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexy-
len-1,4-phenylen darstellt;

E 1,4-Phenylen oder 2- oder 3-Fluoro-1,4-phenylen darstellt;

S' -(CH₂)_m- oder -O(CH₂)_m- darstellt;

R^a vernetzbare Gruppen mit der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=(C(Cl)-COO-,



darstellt.

10. Verwendung der Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5 in deren vernetztem Zustand für optische Komponenten.

11. Verwendung der vernetzbaren Flüssigkristallgemische gemäss einem der Ansprüche 8 und 9 in deren vernetztem Zustand für optische Komponenten.

12. Optische Komponente umfassend eine Flüssigkristallverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5.

13. Optische Komponente gemäss Anspruch 12 umfassend ein vernetzbares Flüssigkristallgemisch gemäss Anspruch 8 oder Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen