

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : G02F 1/1337		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/13290 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. August 1992 (06.08.92)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00059</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 1992 (14.01.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 00 893.6 15. Januar 1991 (15.01.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RÖSCH, Norbert [DE/DE]; Geisenheimer Straße 95, D-6000 Frankfurt am Main 71 (DE). WEGENER, Peter [DE/DE]; Am Eichkopf 4, D-6240 Königstein (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main 1 (DE).</p>		<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: DE, JP, US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: ORIENTATION LAYERS CONTAINING CYCLIC STRUCTURAL ELEMENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: CYCLISCHE STRUKTURELEMENTE ENTHALTENDE ORIENTIERUNGSSCHICHTEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An orientation layer for liquid crystal displays that contains at least one compound containing as structural element a mediocyclic or macrocyclic carbon ring allows a clearly improved contrast to be obtained in displays and the like. The mediocyclic or macrocyclic structural elements may also contain heteroatoms such as O, N and S atoms.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Eine Orientierungsschicht für Flüssigkristall-Displays, die mindestens eine Verbindung enthält, welche als Strukturelement einen medio- oder makrocyclischen Kohlenstoffring enthält, führt in Displays u.a. zu einem deutlich gesteigerten Kontrast. Die medio- oder makrocyclischen Strukturelemente können auch Heteroatome wie z.B. O-, N-, S-Atome enthalten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

Beschreibung

Cyclische Strukturelemente enthaltende Orientierungsschichten

Schalt- und Anzeigeelemente mit einem Gehalt an ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen ("FLC-Lichtventile") sind beispielsweise aus der EP-B 0 032 362 bekannt. Flüssigkristalllichtventile sind Vorrichtungen, die z.B. aufgrund elektrischer Beschaltung ihre optischen Transmissionseigenschaften derart ändern, daß durchfallendes (und gegebenenfalls wieder reflektiertes) Licht intensitätsmoduliert wird. Beispiele sind die bekannten Uhren- und Taschenrechneranzeigen oder Flüssigkristalldisplays im OA - (office automation) oder TV - (television) Bereich. Dazu zählen aber auch optische Verschlüsse, sogenannte "Light shutter", wie sie in Kopiermaschinen, Druckern, Schweißbrillen, Polbrillen zur dreidimensionalen Betrachtung etc. eingesetzt werden. Auch sogenannte "spatial light modulators" zählen zum Anwendungsbereich flüssigkristalliner Lichtventile (siehe Liquid Crystal Device Handbook, Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, 1989; ISBN 4-526-02590-9C 3054 und darin zitierte Arbeiten).

Die elektrooptischen Schalt- und Anzeigeelemente (Displays) sind so aufgebaut, daß die FLC-Schicht beiderseitig von Schichten eingeschlossen ist, die üblicherweise, in dieser Reihenfolge ausgehend von der FLC-Schicht, mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden und eine Begrenzungsscheibe (z.B. aus Glas) sind. Außerdem enthalten sie einen Polarisator, sofern sie im "guest-host"- oder reflexiven Modus betrieben werden, oder zwei Polarisatoren, wenn als Modus die transmissive Doppelbrechung ("birefringence mode") genutzt wird. Die Schalt- und Anzeigeelemente können gegebenenfalls weitere Hilfsschichten, wie z.B. Diffusionssperr- oder Isolationsschichten enthalten.

Die Orientierungsschichten, die aus einem organischen (z.B. Polyimid, Polyamid, Polyvinylalkohol) oder anorganischen (z.B. SiO) Material bestehen, bringen, gemeinsam mit einem hinreichend klein gewählten Abstand der

Begrenzungsscheiben, die FLC-Moleküle in eine Konfiguration, bei der die Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zueinander liegen und die smektischen Ebenen senkrecht oder schräg zur Orientierungsschicht angeordnet sind. In dieser Anordnung haben die Moleküle bekanntlich zwei gleichwertige Orientierungen, zwischen denen sie durch pulsartiges Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden können, d.h. FLC-Displays sind bistabil schaltbar. Die Schaltzeiten sind umgekehrt proportional zur spontanen Polarisierung der FLC-Mischung und liegen im Bereich von μs .

Als Hauptvorteil solcher FLC-Displays gegenüber den in der industriellen Praxis bisher im wesentlichen noch anzutreffenden LC-Displays wird das erreichbare Multiplex-Verhältnis angesehen, d.h. die maximale Zahl der im zeitlich-sequentiellen Verfahren ("Multiplex-Verfahren") ansteuerbaren Zeilen, das bei FLC-Displays im Gegensatz zu LC-Displays praktisch unbegrenzt ist. Diese elektrische Ansteuerung basiert im wesentlichen auf der vorstehend genannten und in SID 85 DIGEST p. 131 (1985) beispielhaft beschriebenen Pulsadressierung.

Besonders wichtige Funktionsgrößen eines FLC-Displays sind

- a) die maximale Helligkeit (Transmission des Hellzustands),
- b) der maximale Kontrast (Verhältnis von maximaler Hell- und Dunkeltransmission),
- c) die Bildlaufgeschwindigkeit (oder auch die Adressierungsgeschwindigkeit eines Bildpunkts).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Orientierungsschichten bereitzustellen, die bei ferroelektrischen Flüssigkristalldisplays zu verbesserter Helligkeit, einer geringeren Resttransmission des Dunkelzustands und somit zu einer sprunghaften Verbesserung des optischen Kontrasts führen.

Zur Erläuterung dieser Aufgabenstellung werden im folgenden die Helligkeit (oder Helltransmission), die Dunkeltransmission, der Kontrast und die Schaltzeit genauer beschrieben.

Die maximale Helltransmission $T(\text{hell})$ ist für FLC-Displays bekanntlich in guter Näherung durch die Gleichung (1) beschrieben:

$$T(\text{hell}) = \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda) \cdot \sin^2(4\Theta_{\text{eff}}) \quad (1)$$

mit: Δn = Differenz der Brechzahlen (einachsige Näherung)

d = Dicke der FLC-Schicht

λ = Vakuumwellenlänge

Θ_{eff} = effektiver Tiltwinkel

Im Idealfall ist $T(\text{hell}) = 1$ (= 100 %).

Während der erste der beiden Ausdrücke in Gleichung (1) durch Abstimmung von Δn und d auf die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes verhältnismäßig leicht optimiert werden kann, bereitet die materialseitige Optimierung von $\sin^2(4\Theta_{\text{eff}})$ Schwierigkeiten, da Θ_{eff} in der Regel sehr viel kleiner als $22,5^\circ$ (Optimalwert) ist.

In der sogenannten "Chevron"-Geometrie (siehe z.B. T. Rieker et al., 11th Int. Liq. Cryst. Conf. Berkeley (1986)), bei der die smektischen Lagen gewinkelt verlaufen, besitzen die derzeit verfügbaren Materialien nur Winkel bis zu etwa $\Theta_{\text{eff}} = 8^\circ$, was zu einer Transmission von maximal $T(\text{hell}) = 0,28$ führt und somit einem Verlust von 72 % der Lichtleistung der FLC-Displaybeleuchtung entspricht.

Eine Ausnahme bezüglich des Tiltwinkels bilden FLC-Displays mit einer Orientierungsschicht aus schräg aufgedampftem Siliziummonooxid (SiO), das jedoch in einem sehr aufwendigen und teuren Vakuumprozeß aufgebracht werden muß.

In der sogenannten "Bookshelf"-Geometrie (siehe z.B. H.R. Dübal et al.; Proc. 6th. Intl. Symp on Electrets, Oxford, England (1988); und Y. Sato et al., Jap. J. Appl. Phys. 28, 483 (1989)), bei der die smektischen Lagen senkrecht zu den Glasplatten verlaufen, erreicht man aufgrund der speziellen Lagenstruktur mit den verfügbaren flüssigkristallinen Materialien Winkel, die nahezu $22,5^\circ$ betragen. In dieser Textur ist eine Transmission von $T(\text{hell}) = 1$ erreichbar.

Wie später gezeigt wird, kann man mit den erfindungsgemäßen Orientierungsschichten in der "Chevron"-Geometrie weit höhere effektive Tiltwinkel als mit konventionellen Orientierungsschichten und somit weit höhere Helltransmissionen realisieren.

Der Kontrast ist das Verhältnis der Transmissionen im hellen und dunklen Schaltzustand. Derzeit werden für FLC-Displays maximale Kontrastwerte von 5 bis 10 angegeben. Der Grund dieser für viele Anwendungen, z.B. TV, zu kleinen Werte liegt sowohl in einer zu geringen Helltransmission, als auch in einer zu hohen Resttransmission im dunklen Schaltzustand. Zwischen gekreuzten Polarisatoren ist die Resttransmission durch eine bläulich erscheinende Flüssigkristalltextur leicht erkennbar. Man findet sie für alle bisher bekannten FLC-Materialien, sofern organische Orientierungsschichten wie z.B. aus geriebenem Polyimid oder Polyamid verwendet werden. Ursache sind unerwünschte Nicht-Uniformitäten des Direktors (d.h. der Molekül-Vorzugsrichtung), die als sogenannte Twist-Zustände bezeichnet werden (s. M.A. Handschy et al.; Phys. Rev. Lett. 51, 471 (1983): M. Glogarova et al.; J. Phys. (France) 45, 143 (1984): N. Higi et al.; Jap. J. Appl. Phys. 27, 8 (1988)). Diese Nicht-Uniformitäten führen im Memory-Zustand und im Multiplexbetrieb zu einer starken Kontrastverminderung im Display. Das Auftreten von Twist-Zuständen ist außerdem häufig mit einer Wellenlängendispersion verknüpft, die zu verfälschten Farben im Display führen kann.

Es wurde bereits versucht, durch geeignete Wahl von Orientierungsschichten das Auftreten der störenden Twist-Zustände zu unterdrücken, wobei aber bislang nur ungenügende Ergebnisse erzielt wurden. Sehr oft erwiesen sich die manchmal auftretenden nahezu uniformen Zustände (z.B. bei Verwendung von schrägbedampften Siliziumoxid) als instabil und zerfielen wieder in Twist-Zustände.

Das Auftreten von Twist-Zuständen scheint insbesondere bei der Verwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen mit hoher spontaner Polarisierung begünstigt zu sein (s. M.A. Handschy et al.; Ferroelectrics 59, 69 (1984)). Solche Mischungen sind jedoch für den Einsatz in hochinformativen Displays

besonders geeignet, weil sie zu kurzen Schaltzeiten führen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Orientierungsschichten bereitzustellen, die die Ausbildung von Twist-Zuständen unterdrücken und somit den Bau von ferroelektrischen Displays mit hoher Helligkeit und hohem Kontrast ermöglichen.

Die Bildaufbaugeschwindigkeit oder die Bildwechselfrequenz ist durch die Anzahl der Zeilen eines FLC-Displays und die Zeitdauer der elektrischen Schaltpulse gegeben. Je kürzer die Schaltpulse sind, desto schneller ist der Bildaufbau. Andererseits ist die Schaltzeit materialseitig von der spontanen Polarisierung (P_s) und der Viskosität (γ) des FLC-Materials abhängig.

Da sich die Werte der Rotationsviskosität (γ) nur in sehr beschränktem Maße reduzieren lassen, ist die Erhöhung von (P_s) ein geeignetes Mittel zur Verkürzung der Schaltzeit. Dies scheiterte bislang jedoch an - wahrscheinlich durch ionische Verunreinigungen verursachten - Rückschalteffekten, die in der Literatur unter der Bezeichnung "surface memory effect", "reverse switching", "ghost picture" und dergleichen beschrieben werden (vgl. z.B. J. Dijon et al., SID conference, San Diego 1988, Seiten 246 - 249).

Die ionischen Verunreinigungen bewirken, daß man ein Bild mehrmals einschreiben muß, damit das vorher eingeschriebene Bild völlig verschwindet ("Geisterbild"). Dieser, die Anwendbarkeit stark beeinträchtigende Effekt ist jedoch umso stärker ausgeprägt, je höher die spontane Polarisierung des FLC-Materials ist.

In der DE-A-3 939 697 und EP-A-0 385 688 wurden bereits FLC-Mischungen vorgestellt, die zur Vermeidung bzw. Reduzierung des "Geisterbild-Effektes" in Displays als eine Komponente einen Komplexliganden für Ionen enthalten.

Es wurde gefunden, daß u.a. zahlreiche Komplexliganden dazu geeignet sind, Twistzustände zu beseitigen. Beispielsweise wurde in DE-A-4 012 750 vorgeschlagen z.B. makrocyclische Substanzen verschiedener Struktur auf

konventionelle Orientierungsschichten zu bringen, um den Kontrast eines Displays zu verbessern, was jedoch mit zusätzlichen komplizierten Fertigungsschritten verbunden ist.

Die vorliegende Erfindung geht von den bekannten FLC-Lichtventilen bzw. Schalt- und Anzeigevorrichtungen aus, wie sie beispielsweise in der genannten EP-B 0 032 362 beschrieben werden. Die Schalt- und Anzeigevorrichtungen weisen folgende Bestandteile auf: eine flüssigkristalline Mischung, Trägerplatten (z.B. aus Glas oder Kunststoff), beschichtet mit transparenten Elektroden (zwei Elektroden), mindestens eine erfindungsgemäße Orientierungsschicht, Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterscheiben. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch nichtlineare Elemente, wie z.B. Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall (MIM)-Elemente. Im Detail ist der allgemeine Aufbau von Flüssigkristall-Displays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (z.B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987, Seiten 12-30 und 163 - 172).

Gegenstand der Erfindung sind Orientierungsschichten, die Verbindungen mit bestimmten Strukturelementen enthalten, mit deren Hilfe die Ausbildung von Twistzuständen sowohl in der "Chevron" Geometrie als auch in der "Bookshelf" Textur verhindert wird. Besonders bevorzugt werden als Strukturelement medio- oder makrocyclische Kohlenstoffringe (≥ 13 = Makrocyclen; nach Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., Franksche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1989), wobei diese auch Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silizium oder Bor enthalten können. In besonderem Maße als Strukturelemente geeignet erweisen sich makrocyclische Verbindungen mit mindestens 12 Ringgliedern, insbesondere 15 bis 27 Ringgliedern, wobei mit der Zahl der Ringglieder der größtmögliche, umhüllende Ring gezählt wird.

Insbesondere sind als Carbocyclen geeignet Ringe mit 15, 16, 17 oder 24 Ringgliedern, z.B. Muscon-Derivate, Cyclohexadecanon-Derivate, Zibeton-Derivate

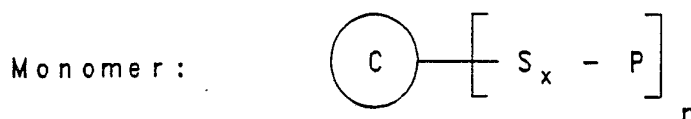
oder Derivate des Cyclotetracosadien- und triens, erhältlich durch Metathesereaktion z.B. aus Cyclooctadien, Cyclododecadien oder durch Ringerweiterungsreaktion von Cyclohexadecenon. An Heterocyclen sind vor allem Derivate der Kronenether, sowie derivatisierte Aza- und Diaza-Kronenether mit Vorteil verwendbar, so z.B. funktionalisierte Alkyloxy-15-Krone-5, Alkyloxy-18-Krone-6, 1-Aza-15-Krone-5, 1-Aza-18-Krone-6, 1,10-Diaza-18-Krone-6.

Die Cyclen sind, als Bestandteil der polymeren Orientierungsschicht, entweder als Seitenkette direkt, oder über einen Spacer, an die Polymerhauptkette gebunden, oder aber als Teil der Hauptkette in diese, gegebenenfalls wieder mit Spacer, integriert.

Im Falle von mehr als zwei polymerisierbaren oder polykondensierbaren Gruppen am Cyclus entsteht eine polymer vernetzte Orientierungsschicht mit integriertem Cyclus.

Besonders bevorzugt werden solche Polymere, bei denen schon die Ausgangsmaterialien (Monomere) mit den entsprechend angebundenen Cyclen hergestellt werden können.

Dieses Monomer besteht also aus dem oben angegebenen Cyclus C und einer oder mehrerer hier angebundener polymerisierbarer oder polykondensierbarer Gruppen P, wobei C und P gegebenenfalls durch einen Abstandshalter (= Spacer) S verbunden sein können:

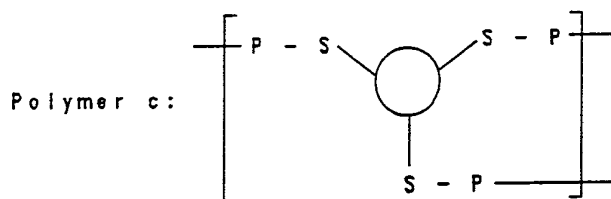
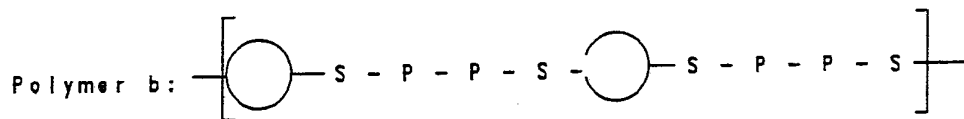
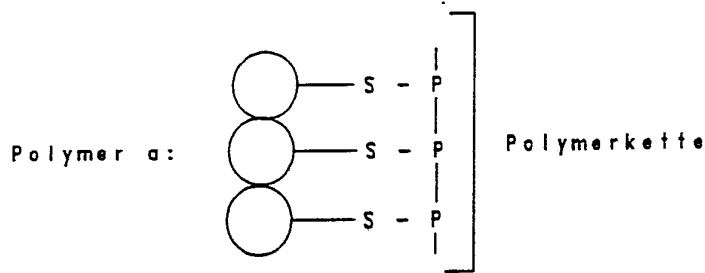


n = Zahl der Seitenketten im Monomer; $x = 0$ oder 1

Fall a: ist $n = 1$, so liegt der Ring in der Seitenkette,

Fall b: ist $n = 2$, so liegt der Ring in der Hauptkette,

Fall c: ist $n = 3$, so liegt der Ring im polymeren Netzwerk.



Die Erfindung betrifft somit insbesondere eine Orientierungsschicht, die aus einer polymeren Verbindung, die ein makrocyclisches Strukturelement enthält, besteht.

Besonders bevorzugt ist eine Orientierungsschicht, die entsprechend dem oben genannten Schema aus einem Monomer aufgebaut ist, welches als polymerisierbare Gruppe einen Alkenylrest enthält, insbesondere eine Vinylgruppe, z.B. in Form eines Vinylethers $-O-CH=CH_2$, eines Vinylesters $-COO-CH=CH_2$ oder

eines Acrylsäureesters, z.B.

$$C-S-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-CH=CH_2$$

eines Methacrylsäureesters, z.B.

$$C-S-O-CO-C(\overset{\overset{CH_3}{|}}{C})=CH_2 \quad \text{oder}$$

eines α -Fluoracrylsäureesters, z.B.

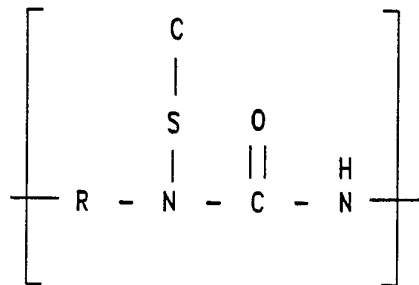
$$C-S-O-CO-C(\overset{\overset{F}{|}}{C})=CH_2$$

Insbesondere die Polyacryl-, -methacryl- und -fluoracrylsäureester zeichnen sich durch hohe Glasübergangstemperatur, Härte, gute Transparenz und sehr gutes

Haftvermögen aus. Sie können aus dem Monomeren durch Zugabe von Radikalstartern, wie z.B. Azoisobutyronitril oder Dibenzoylperoxid, in Mengen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Monomer, direkt auf der Zelloberfläche bei Temperaturen von 70 bis 140°C, bevorzugt 100 bis 120°C, als Überzüge hergestellt werden. Man erhält so eine polymere Orientierungsschicht mit dem Makrocyclus in der Seitenkette.

Bevorzugt wird auch eine Orientierungsschicht, die aus einem Polykondensat besteht, welches in der Seitenkette ein makrocyclisches Strukturelement enthält, wobei ein Polykondensat auf Basis eines Diisocyanats und eines makrocyclischen Alkohols besonders bevorzugt ist.

Man erhält so eine Hauptpolymerkette, die besteht aus einem Poly-dialkylharnstoff mit dem Heterocyclus in der Seitenkette:



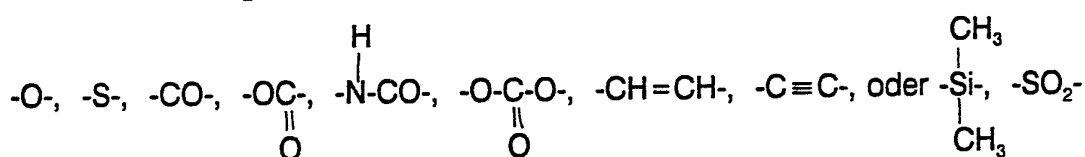
Die Orientierungsschicht kann darüber hinaus aus einem Copolymer aus mindestens zwei Monomeren bestehen, wobei mindestens eines der Monomere ein makrocyclisches Strukturelement enthält.

Die erfindungsgemäßen Orientierungsschichten werden durch bekannte Verfahren, wie z.B. Aufschleudern ("Spin-Coaten"), Tauchen, Sprühen, Drucken, aufgebracht und im Fall schon in polymerer Form vorliegender Orientierungsschichten getrocknet. Werden die erfindungsgemäßen Ausgangsmaterialien (Monomere) aufgebracht, so werden diese durch Erhitzen, Lichteinwirkung, oder Zugabe spezifischer, den Aufbau des Polymergerüsts einleitender Stoffe (z.B. Radikalstarter, Säuren oder Basen, Metallverbindungen) in polymere Verbindungen überführt.

In einem weiteren Schritt werden die erfindungsgemäßen Orientierungsschichten - in der Regel auf konventionelle Weise mit samtartigen Stoffen oder mit Bürsten orientiert.

Wird die Orientierungsschicht aus Monomeren aufgebaut, so bestehen diese Monomeren vorzugsweise aus den oben beschriebenen cyclischen Gruppen und mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, wobei die Polymervorstufe und der Cyclus noch durch einen Spacer getrennt sein können. Ist der Cyclus nur durch eine Bindung mit einem Monomeren (polymerisierbare Gruppe) verbunden, so liegt er in der Seitenkette des Polymeren, ist er jedoch mit zwei polymerisierbaren Gruppen verbunden, so liegt er in der Hauptkette des Polymers.

Als Spacer können insbesondere folgende Strukturelemente verwendet werden: Alkyl- oder Alkenylgruppen mit 1 - 16 C-Atomen, bei denen eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch



ersetzt sein können.

Insbesondere kommen Spacer mit 3 bis 10 Kettengliedern in Frage, wobei auf der einen Seite des Spacers ein Macrocyclus, wie oben beschrieben, steht, am anderen Ende des Spacers eine polymerisierbare oder polykondensierbare Funktion.

Besonders geeignet als Spacer sind derivatisierte 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-Alkandiole, wie z.B. Glykol-, Propandiol-, Butandiol- und 2-Butendiol-derivate, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, ferner 6-Hydroxycapronsäure-Derivate, 6-Aminocapronsäure-Derivate, 1,9-Nonandicarbonsäure als Basis für Spacer, oder Allylessigsäure. Auch Di- oder Triethylenglykole eignen sich als Spacer.

So läßt sich eine Säurefunktion z.B. mit einer Aza-Krone zum entsprechenden Amid

umsetzen, worauf die zweite Gruppe im Spacer mit einer polymerisierbaren Funktion derivatisiert wird, z.B. im Falle des 6-Hydroxycapronsäureamid durch Veresterung der freien Hydroxylgruppe mit α -Fluoracrylsäure, im Falle des Allylessigsäureamids durch Oxidation der Vinylgruppe zum Epoxid.

Insbesondere kann der Spacer auch chirale Kettenglieder enthalten, z.B. wenn als Teil des Spacer opt. aktive Milchsäureester oder opt. aktive Aminosäureester verwendet werden. Durch diese Chiralität kann eine besondere Orientierung der Makrocyclen induziert werden, wodurch die Reibeinformation ersetzt werden kann.

Als polymerisierbare Gruppen kommen Strukturen in Frage, die zu Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation geeignet sind (vgl. Houben-Weyl, Bd. 14/1+2, Georg Thieme Verlag.).

Als Monomere für Polymerisationen eignen sich u.a. Vinylverbindungen, Vinylester und -ether sowie Acryl- und Methacrylsäureester.

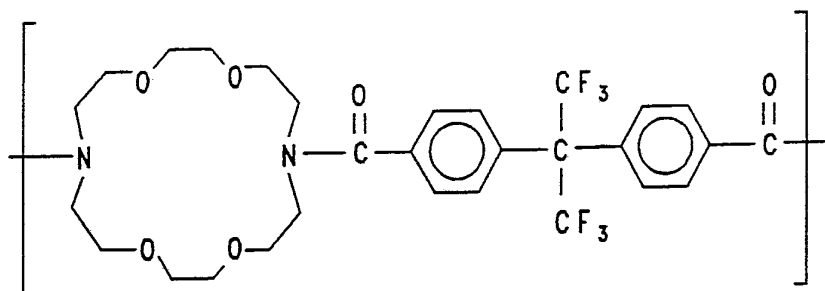
Als Monomere für Polyadditionsreaktionen eignen sich Epoxide, Ethylenimine, Isocyanate und Cyanate sowie deren Vorkondensate zu Präpolymeren, wie z.B. Urethane mit tertiären Alkoholen, Uretidione, Allophanate und Biurete. Ferner sind für Polyadditionen polymerisierbare Lactone und Lactame geeignet.

Diisocyanate können auch durch Reaktion mit Dialkoholen zu Polyurethanen kondensiert werden, durch Reaktion mit Diaminen zu Polyharnstoffen, wobei der Macrocyclus wieder in der Haupt- oder einer Seitenkette liegt.

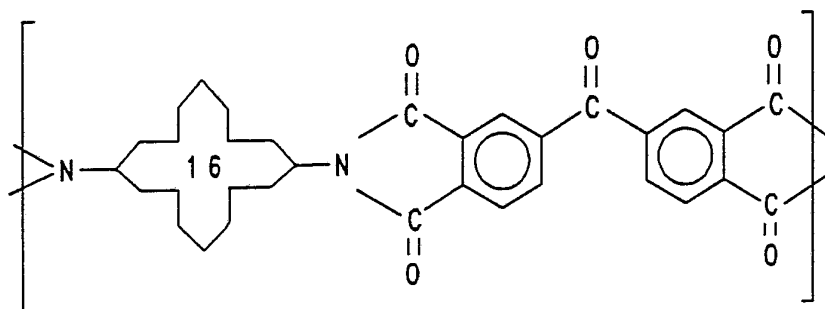
Insbesondere sind hierbei aromatische Diamine geeignet, da sie härtere und thermostabile Polykondensate liefern.

Polylactame als Polykondensate können aus einer substituierten Dicarbonsäure und einem Diamin durch thermische Kondensation erhalten werden, wobei der Makrocyclus z.B. über einen Spacer mit der Dicarbonsäure verbunden ist. Es kann

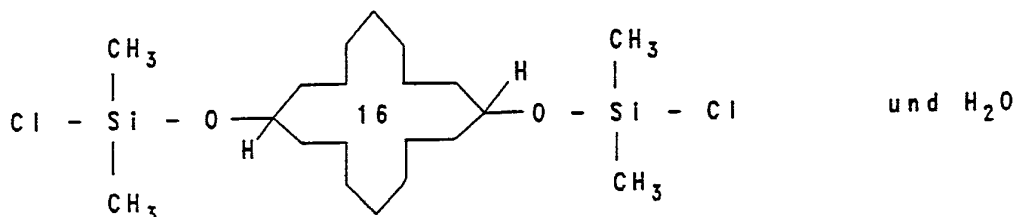
auch eine Diaza-Krone durch Kondensation mit einer aromatischen Dicarbonsäure polykondensiert werden, wobei man z.B. folgende Struktur erhält:



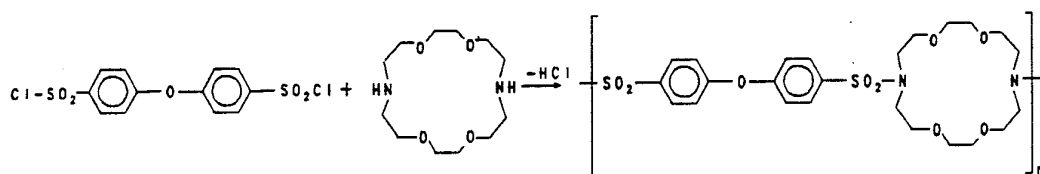
Bei entsprechender Verwendung von makrocyclischen Diaminen und einer aromatischen Tetracarbonsäure können durch Kondensation Polyimide mit dem makrocyclischen Strukturelement in der Hauptkette erhalten werden, so z.B.



Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von Polymeren besteht in der Herstellung von Verbindungen mit Dimethylsilylgruppen in der Hauptkette, z.B. erhält man aus



ein Polysiloxan mit Makrocyclus in der Hauptkette. Analog kann durch Kondensation von aromatischen Disulfonsäurechloriden mit Diaza-Kronen-Verbindungen ein Polysulfamid erhalten werden mit Makrocyclus in der Hauptkette:



Die durch Erhitzen, Bestrahlen oder Einwirkung spezifischer Zusatzstoffe (z.B. Radikalbildner) aus diesen Monomeren hergestellten Polymere sind licht- und temperaturstabil (bis 200°) und bilden dichte, transparente Filme, die nach z.B. Bürsten oder Reiben eine Orientierungsschicht für Flüssigkristalle darstellen. Als besonders gut geeignet haben sich Monomere erwiesen, die aus Diisocyanaten als polymerisierbarer Gruppe und Mono-Alkoholen oder -Aminen als den Cyclus tragenden Gruppen z.B. im molaren Verhältnis 1:1 hergestellt werden. Der Cyclus und die Alkoholfunktion können auch durch Spacer getrennt sein. Als sehr gut geeignet haben sich weiterhin Polykondensate oder oligomere Kondensate aus Diisocyanaten und Cyclen mit ein oder zwei Alkohol- oder Aminfunktionen erwiesen, wobei die Alkoholfunktion durch Spacer vom Cyclus getrennt sein kann. Der Aufbau dieser Polymere kann auch umgekehrt durch Kondensation von Cyclen mit 2 Isocyanatgruppen und Alkoholen wie Diolen erfolgen.

Bei der Polymerisation der obengenannten Monomeren oder der Aushärtung der Vorkondensate erhält man ausgehend von Alkoholen Polyurethane oder Allophane und ausgehend von Aminen Polyharnstoffe oder Polybiurete (vgl. hierzu Becker/Braun, Kunststoffhandbuch, Hauser Verlag, München, Bd. 7, S. 9 - 11). Je nach Aushärtungstemperatur können bei überschüssigen, freien Isocyanatgruppen zum Teil auch Vernetzungen durch cyclische Trimerisation der Isocyanatgruppen entstehen.

Im allgemeinen erfolgt die Polymerisation und Aushärtung des Films je nach eingesetztem Material durch Tempern bei Temperaturen von 120° bis 220°C und

einer Dauer von 15 min bis 2 Stunden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1: Darstellung eines Materials für Orientierungsschichten

8-Cyclohexadecen-1-on wird durch Reduktion mit NaBH_4 in Ethanol, 3 Stunden bei 60°C , in 8-Cyclohexadecen-1-ol überführt, Kp. $115^\circ\text{C}/0,05$ mbar, Fp. $67 - 68^\circ\text{C}$, Ausbeute 80 %. 0,5 g dieses Alkohols werden zusammen mit 350 mg 1,6-Diisocyanatohexan in 5 ml Methylenchlorid gelöst und einige Tropfen Triethylamin zugegeben. Nach 3 Tagen Stehen bei Raumtemperatur nimmt im IR die Intensität der Isocyanatbande bei 2.250 cm^{-1} nicht mehr ab und die der Urethan-Carbonylbande bei 1.700 cm^{-1} nicht weiter zu. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein viskoses Öl zurück, das in Cyclohexanon gelöst als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Orientierungsschicht OS1 dient.

Beispiel 2: Darstellung eines zweiten Materials

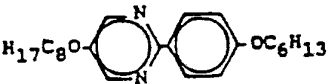
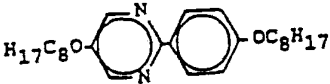
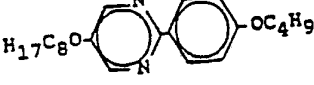

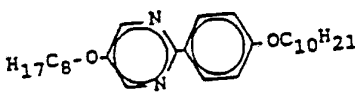
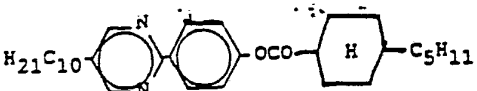
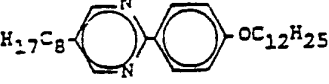
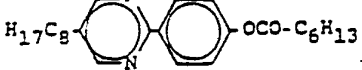
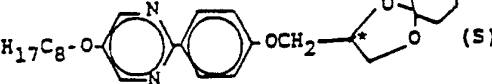
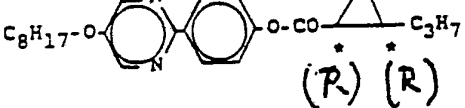
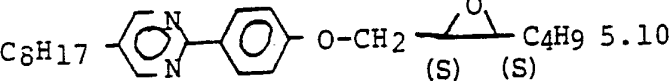
Hydroxymethyl-18-Krone-6 wurde analog zur Synthese von F. Montanari und P. Tundo (Tetrahedron Lett. 1979, 5.055 - 5.058) hergestellt. 0,6 g dieses Alkohols wurden zusammen mit 330 mg 1,6-Diisocyanatohexan und einigen Tropfen Triethylamin in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 100 Stunden bei Raumtemperatur ändern sich im IR die Intensitäten der Isocyanat- bzw. Urethanbanden nicht mehr. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Amins bleibt ein zähes Öl zurück, dessen NMR-Spektrum dem gewünschten Addukt entspricht. Diese Substanz dient als Ausgangsmaterial für die Orientierungsschicht OS2.

Beispiel 3: Bau von Testzellen

Zum Nachweis der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Orientierungsschichten wurden Testzellen hergestellt, die mit einer ferroelektrischen Flüssigkristallmischung gefüllt und anschließend untersucht wurden. Dazu wurden

Glasplatten, die mit einer 10 x 10 mm² großen Elektrodenfläche aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet waren, mit einer wäßrigen Tensidlösung und anschließend mit Alkohol gereinigt und danach mit einem Naßfilm des entsprechenden Orientierungsschicht-Ausgangsmaterials, gelöst in Cyclohexanon, beschichtet. Die Beschichtung wurde mit einem "spin-coater" durchgeführt, kann aber auch nach anderen Methoden, wie z. B. Druck- oder Tauchverfahren, erfolgen. Nach Trocknen des Naßfilms wird die Orientierungsschicht unter Einwirkung von Hitze, Licht oder Radikalstartern erhalten. Der Film wird anschließend mit einem samtartigen Stoff gerieben und die Gläser zu den fertigen Testzellen verklebt. Die Zelldicke von 2 µm wurde durch Abstandshalter aus Glas eingestellt.

Die zur Charakterisierung der Orientierungsschicht eingesetzte FLC-Mischung besitzt folgende Zusammensetzung (in Mol-%):

	11.73
	3.94
	12.96
	7.15
	7.13
	16.69
	10.52
	17.55
	4.53
	2.70
	5.10

und die Phasenfolge $S_c^* 61$ $S_A^* 69$ $N^* 85$ I

mit einer spontanen Polarisation von $30 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Temperatur von 20°C .

Als Meßgrößen zur Charakterisierung der Flüssigkristallzelle werden der effektive Schaltwinkel (Konuswinkel), die Uniformität (einheitliche Direktor-Orientierung in einem Schaltzustand) und der Kontrast in der "Chevron"-Geometrie (Textur I) sowie der Kontrast in der "Bookshelf"-Geometrie (Textur IV) herangezogen. Als Referenz dienten kommerziell erhältliche Testzellen (OS3 der Fa. E.H.C., Tokyo), die ein Polyimid als Orientierungsschicht verwenden. Die erfindungsgemäßen Orientierungsschichten befinden sich in Testzellen mit den Bezeichnungen (OS1) und (OS2).

Zur Bestimmung der Meßgrößen befinden sich die Testzellen in einem Polarisationsmikroskop, das mit einem Drehtisch mit Winkelskala ausgestattet ist. Im Strahlengang des Mikroskops befindet sich außerdem eine schnelle Photodiode, mit der die Transmission während des Schaltvorgangs gemessen wird. Das Signal der Photodiode wird einem Speicheroszilloskop zugeführt. Die Ansteuerung der Testzelle erfolgt mit Hilfe eines programmierbaren Signalgenerators.

Tabelle 1 zeigt den effektiven Schaltwinkel, das uniform/twist-Verhältnis und den Kontrast der zwei Zellen OS1 und OS2 mit erfindungsgemäßen Orientierungsschichten im Vergleich mit einer konventionellen Testzelle OS3. Es ergibt sich eine deutliche Steigerung des optischen Kontrasts in den erfindungsgemäßen Testzellen, der auch in der Textur IV (Tabelle 2) signifikant ist.

Tabelle 1: Effektiver Schaltwinkel, uniform/twist-Verhältnis und optischer Kontrast von Testzellen mit der FLC-Mischung M1 in der "Chevron"-Geometrie

	OS1	OS2	OS3
$2\theta_{\text{eff}}$ (grd)	25	20	15
uniform/twist	88:12	90:10	0:100
Kontrast	34	38	6

Tabelle 2: Optischer Kontrast in der "Bookshelf"-Geometrie

	OS1	OS2	OS3
Kontrast	39	33	1

Patentansprüche

1. Orientierungsschicht für Flüssigkristall-Displays enthaltend mindestens eine Verbindung, die als Strukturelement einen medio- oder makrocyclischen Kohlenstoffring mit mindestens 12 Ringgliedern enthält, wobei Kohlenstoffatome des Rings auch teilweise durch Heteroatome aus der Gruppe O, N, S, B und Si ersetzt sein können.
2. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer polymeren Verbindung, die ein makrocyclisches Strukturelement enthält, besteht.
3. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer polymeren Verbindung, die in der Seitenkette ein medio- oder makrocyclisches Strukturelement enthält, besteht.
4. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer polymeren Verbindung, die in der Hauptkette ein medio- oder makrocyclisches Strukturelement enthält, besteht.
5. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine monomere Verbindung mit einem medio- oder makrocyclischen Strukturelement enthält, wobei dieser Cyclus mindestens 12 Ringglieder enthält und neben C-Atomen auch N-, O- und S-Atome enthalten kann.
6. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die monomere Verbindung ein polymerisierbares Strukturelement enthält.
7. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Polykondensat besteht, welches in der Seitenkette ein medio- oder makrocyclisches Strukturelement enthält.

8. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Polykondensat auf Basis eines Diisocyanats und eines makrocyclischen Alkohols besteht.
9. Orientierungsschicht gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Copolymer aus mindestens zwei Monomeren besteht, wobei mindestens eines der Monomeren eine medio- oder makrocyclische Verbindung ist.
10. Flüssigkristall-Display enthaltend Trägerplatten, Elektroden, mindestens eine Orientierungsschicht sowie ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierungsschicht eine Verbindung enthält, die als Strukturelement einen medio- oder makrocyclischen Kohlenstoffring mit mindestens 12 Ringgliedern enthält, wobei Kohlenstoffatome des Rings auch teilweise durch Heteroatome aus der Gruppe O, N, S, B und Si ersetzt sein können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 92/00059

International Application No

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl. 5 G02F1/1337

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl. 5	G02F ; C09K

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category *	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, No. 113 (E-139) 19 September 1979 & JP,A,54 091 253 (TOSHIBA CORP.) see abstract ---	1,10
P,X	EP,A,0 453 966 (HOECHST) 30 October 1991 cited in the application see page 4, line 7 - line 19 see page 4, line 33 - line 37 see page 10, line 4 - page 11, line 33 see page 24, line 38 - page 26, line 48 see claims 1,3,6 ---	1,2,4,10
A	WO,A,9 015 117 (MITSUBISHI) 13 December 1990 & EP,A,0 429 662 (MITSUBISHI) 5 June 1991 see the whole document --- -/--	1,10

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search

06 April 1992 (06.04.92)

Date of Mailing of this International Search Report

15 April 1992 (15.04.92)

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	EP,A,0 385 688 (MATSUSHITA) 5 September 1990 cited in the application see page 2, line 6 - line 8 see page 3, line 37 - line 45 see page 4, line 50 - line 51 see examples ---	1,10

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200059
SA 55034**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 06/04/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0453966	30-10-91	DE-A- 4012750 AU-A- 7515291 JP-A- 3180815	24-10-91 24-10-91 06-08-91
WO-A-9015117	13-12-90	JP-A- 2311594 EP-A- 0429662	27-12-90 05-06-91
EP-A-0429662	05-06-91	JP-A- 2311594 WO-A- 9015117	27-12-90 13-12-90
EP-A-0385688	05-09-90	JP-A- 2225592	07-09-90

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 G02F1/1337		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	G02F ; C09K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 3, no. 113 (E-139)19. September 1979 & JP,A,54 091 253 (TOSHIBA CORP.) siehe Zusammenfassung ---	1, 10
P,X	EP,A,0 453 966 (HOECHST) 30. Oktober 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 7 - Zeile 19 siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 37 siehe Seite 10, Zeile 4 - Seite 11, Zeile 33 siehe Seite 24, Zeile 38 - Seite 26, Zeile 48 siehe Ansprüche 1,3,6 ---	1,2,4,10
A	WO,A,9 015 117 (MITSUBISHI) 13. Dezember 1990 & EP,A,0 429 662 (MITSUBISHI) 5. Juni 1991 siehe das ganze Dokument --- -/-	1, 10
⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
06. APRIL 1992	15. 04. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	PUETZ C. C. Puetz	

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP,A,0 385 688 (MATSUSHITA) 5. September 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 6 - Zeile 8 siehe Seite 3, Zeile 37 - Zeile 45 siehe Seite 4, Zeile 50 - Zeile 51 siehe Beispiele</p> <p>----</p>	1,10

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9200059
SA 55034

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06/04/92

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0453966	30-10-91	DE-A- 4012750 AU-A- 7515291 JP-A- 3180815	24-10-91 24-10-91 06-08-91
WO-A-9015117	13-12-90	JP-A- 2311594 EP-A- 0429662	27-12-90 05-06-91
EP-A-0429662	05-06-91	JP-A- 2311594 WO-A- 9015117	27-12-90 13-12-90
EP-A-0385688	05-09-90	JP-A- 2225592	07-09-90

EPO FORM P0473