



(10) **DE 10 2015 008 172 A1** 2016.01.28

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 008 172.1**

(22) Anmeldetag: **25.06.2015**

(43) Offenlegungstag: **28.01.2016**

(51) Int Cl.: **C07C 69/54 (2006.01)**

C09K 19/56 (2006.01)

C09K 19/38 (2006.01)

C09K 19/44 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

10 2014 011 129.6 28.07.2014

(71) Anmelder:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Archetti, Graziano, 64289 Darmstadt, DE; Saito, Izumi, 64285 Darmstadt, DE; Fortte, Rocco, 65933 Frankfurt, DE; Heppert, Oliver, 64331 Weiterstadt, DE; Taugerbeck, Andreas, 64285 Darmstadt, DE; Neumann, Elena, 64686 Lautertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Flüssigkristalline Medien mit homöotroper Ausrichtung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Medien (FK-Medien) mit negativer oder positiver dielektrischer Anisotropie enthaltend eine niedermolekulare Komponente und eine polymerisierbare Komponente. Die polymerisierbare Komponente umfasst selbstausrichtende, polymerisierbare Mesogene (polymerisierbare Selbstorientierungsadditive), die eine homöotrope (vertikale) Ausrichtung der FK-Medien an einer Oberfläche oder den Zellwänden einer Flüssigkristallanzeige (FK-Anzeige) bewirken. Die Erfindung umfasst daher auch FK-Anzeigen mit homöotroper Ausrichtung des FK-Mediums ohne Orientierungsschichten. Die Erfindung offenbart neue Strukturen für polymerisierbare Selbstorientierungsadditive, die eine bestimmte Position der funktionalen Gruppen aufweisen.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft flüssigkristalline Medien (FK-Medien) mit negativer oder positiver dielektrischer Anisotropie enthaltend eine niedermolekulare Komponente und eine polymerisierbare Komponente. Die polymerisierbare Komponente umfasst selbst-ausrichtende, polymerisierbare Mesogene (polymerisierbare Selbstorientierungsadditive), die eine homöotrope (vertikale) Ausrichtung der FK-Medien an einer Oberfläche oder den Zellwänden einer Flüssigkristallanzeige (FK-Anzeige) bewirken. Die Erfindung umfasst daher auch FK-Anzeigen mit homöotroper Ausrichtung des flüssigkristallinen Mediums (FK-Mediums) ohne Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung. Die Erfindung offenbart neue Strukturen für polymerisierbare Selbstorientierungsadditive, die eine bestimmte Position der funktionalen Gruppen aufweisen.

[0002] Das Prinzip der elektrisch kontrollierten Doppelbrechung, der ECB-Effekt (electrically controlled birefringence) oder auch DAP-Effekt (Deformation aufgerichteter Phasen) wurde erstmals 1971 beschrieben (M. F. Schieckel und K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

[0003] Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, dass flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_3/K_1 , hohe Werte für die optische Anisotropie Δn und Werte für die dielektrische Anisotropie von $\Delta\epsilon \leq -0,5$ aufweisen müssen, um für hochinformativere Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu können. Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen eine homöotrope Randoorientierung auf (VA-Technologie = Vertical Aligned).

[0004] Anzeigen, die den ECB-Effekt verwenden, haben sich als sogenannte VAN-(Vertically Aligned Nematic) Anzeigen beispielsweise in den Bauformen MVA-(Multi-Domain Vertical Alignment, z. B.: Yoshida, H. et al., Vortrag 3.1: "MVA LCD for Notebook or Mobile PCs...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch I, S. 6 bis 9 und Liu, C. T. et al., Vortrag 15.1: "A 46-inch TFT-LCD HDTV Technology...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 750 bis 753), PVA-(Patterned Vertical Alignment, z. B.: Kim, Sang Soo, Vortrag 15.4: "Super PVA Sets New State-of-the-Art for LCD-TV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 760 bis 763), ASV-(Advanced Super View, z. B.: Shigeta, Mitsuhiro und Fukuoka, Hirofumi, Vortrag 15.2: "Development of High Quality LCDTV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 754 bis 757) Anzeigen, neben IPS-(In Plane Switching) (z. B.: Yeo, S. D., Vortrag 15.3: "A LC Display for the TV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 758 & 759) und den lange bekannten TN-(Twisted Nematic) Anzeigen, als eine der drei zur Zeit wichtigsten neueren Typen von Flüssigkristallanzeigen, insbesondere für Fernsehwendungen, etabliert. In allgemeiner Form werden die Technologien z. B. in Souk, Jun, SIDSeminar 2004, Seminar M-6: "Recent Advances in LCD Technology", Seminar Lecture Notes, M-6/1 bis M-6/26 und Miller, Ian, SIDSeminar 2004, Seminar M-7: "LCD-Television", Seminar Lecture Notes, M-7/1 bis M-7/32, verglichen. Obwohl die Schaltzeiten moderner ECB-Anzeigen durch Ansteuerungsmethoden mit Übersteuerung (overdrive) bereits deutlich verbessert wurden, z. B.: Kim, Hyeon Kyeong et al., Vortrag 9.1: "A 57-in. Wide UXGA TFT-LCD for HDTV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch I, S. 106 bis 109, ist die Erzielung von videotauglichen Schaltzeiten, insbesondere beim Schalten von Graustufen, immer noch ein noch nicht zufriedenstellend gelöstes Problem.

[0005] Mit der Erzeugung der VA-Displays mit zwei oder mehr Domänen unterschiedlicher Vorzugsrichtung ist ein beträchtlicher Aufwand verbunden. Ein Ziel dieser Erfindung ist es, die Herstellprozesse und die Anzeigevorrichtungen selbst zu vereinfachen, ohne die Vorteile der VA-Technik, wie relativ schnelle Schaltzeiten und gute Blickwinkelabhängigkeit, aufzugeben.

[0006] VA-Anzeigen die FK-Medien mit positiver dielektrischer Anisotropie enthalten, werden in S. H. Lee et al. Appl. Phys. Lett. (1997), 71, 2851–2853 beschrieben. Diese Anzeigen verwenden auf eine Substratoberfläche angeordnete Interdigitalelektroden (In-plane Ansteuererelektroden-Konfiguration kammförmiger Struktur), wie sie unter anderem bei den kommerziell erhältlichen IPS-(in-plane switching) Anzeigen zum Einsatz kommen (wie z. B. in DE 40 00 451 und EP 0 588 568 offenbart), und weisen eine homöotrope Anordnung des Flüssigkristallmediums auf, die zu einer planaren Anordnung beim Anlegen einer elektrischen Feldes wechselt.

[0007] Weiterentwicklungen der oben genannten Anzeige sind zum Beispiel in K. S. Hun et al. J. Appl. Phys. (2008), 104, 084515 (DSIPS: 'double-side in-plane switching' für Verbesserungen von Treiberspannung und Transmission), M. Jiao et al. App. Phys. Lett (2008), 92, 111101 (DFFS: 'dual fringe field switching' für verbesserte Schaltzeiten) und Y. T. Kim et al. Jap. J. App. Phys. (2009), 48, 110205 (VAS: 'viewing angle switchable' LCD) zu finden. Darüber hinaus sind VA-IPS-Anzeigen auch unter dem Namen Positiv-VA und HT-VA bekannt.

[0008] Bei allen solchen Anzeigen (hier nachfolgend allgemein als VA-IPS-Anzeigen bezeichnet) ist auf beiden Substratoberflächen eine Orientierungsschicht zur homöotropen Ausrichtung des FK-Mediums aufgebracht, deren Erzeugung bisher mit einem beträchtlichen Aufwand verbunden ist.

[0009] Ein Ziel dieser Erfindung ist es, die Herstellprozesse selbst zu vereinfachen, ohne die Vorteile der VA-IPS-Technik, wie relativ schnelle Schaltzeiten, gute Blickwinkelabhängigkeit und hohen Kontrast aufzugeben.

[0010] Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektrooptischen Anzeigeelementen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft, den Materialien in den Substratoberflächen und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder.

[0011] Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich und eine niedrige Viskosität gefordert.

[0012] VA- und VA-IPS-Anzeigen sollen im Allgemeinen einen sehr hohen spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurze Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, mit deren Hilfe verschiedene Graustufen erzeugt werden können, besitzen.

[0013] In den herkömmlichen VA- und VA-IPS-Displays sorgt eine Polyimidschicht auf den Substratoberflächen für die homöotrope Orientierung des Flüssigkristalls. Die Herstellung einer geeigneten Orientierungsschicht im Display erfordert einen erheblichen Aufwand. Außerdem können Wechselwirkungen der Orientierungsschicht mit dem FK-Medium den elektrischen Widerstand der Anzeige verschlechtern. Wegen solcher möglichen Wechselwirkungen reduziert sich die Zahl der geeigneten Flüssigkristallkomponenten erheblich. Daher wäre es erstrebenswert die homöotrope Ausrichtung des FK-Mediums ohne Polyimid zu erreichen.

[0014] Der Nachteil der häufig verwendeten Aktivmatrix-TN-Anzeigen beruht in ihrem vergleichsweise niedrigen Kontrast, der relativ hohen Blickwinkel-abhängigkeit und der Schwierigkeit in diesen Anzeigen Graustufen zu erzeugen.

[0015] Wesentlich bessere Blickwinkelabhängigkeiten weisen VA-Displays auf und werden daher hauptsächlich für Fernseher und Monitore verwendet.

[0016] Eine Weiterentwicklung stellen die sogenannten PS- bzw. PSA-Anzeigen ("Polymer Sustained" bzw. "Polymer Sustained Alignment") dar, für die auch gelegentlich der Begriff "Polymer Stabilized" verwendet wird. Ohne nennenswerte Einbußen sonstiger Parameter, wie insbesondere der günstigen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes, zeichnen sich die PSA-Anzeigen durch die Verkürzung der Schaltzeiten aus.

[0017] In diesen Anzeigen wird dem FK-Medium eine geringe Menge (zum Beispiel 0,3 Gew.-%, typischerweise < 1 Gew.-%) einer oder mehrerer polymerisierbarer Verbindung(en) zugesetzt, welche nach Einfüllen in die FK-Zelle mit oder ohne angelegte elektrische Spannung zwischen den Elektroden in situ polymerisiert bzw. vernetzt wird, üblicherweise durch UV-Photopolymerisation. Als besonders geeignet hat sich der Zusatz von polymerisierbaren mesogenen oder flüssigkristallinen Verbindungen, auch als reaktive Mesogene oder "RM"s bezeichnet, zur FK-Mischung erwiesen. Die PSA-Technik wird bisher hauptsächlich für FK-Medien mit negativer dielektrischer Anisotropie eingesetzt.

[0018] Nachfolgend wird der Begriff "PSA", falls nicht anders angegeben, stellvertretend für PS-Anzeigen und PSA-Anzeigen verwendet.

[0019] Mittlerweile wird das PSA-Prinzip in diversen klassischen FK-Anzeigen angewendet. So sind beispielsweise PSA-VA-, PSA-OCB-, PSA-IPS-, PSA-FFS- und PSA-TN-Anzeigen bekannt. Die Polymerisation der polymerisierbaren Verbindung(en) erfolgt bei PSA-VA- und PSA-OCB-Anzeigen vorzugsweise bei angelegter elektrischer Spannung, bei PSA-IPS-Anzeigen mit oder ohne angelegte elektrische Spannung. Wie man in

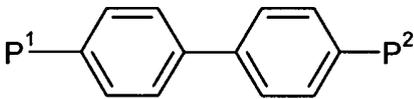
Testzellen nachweisen kann, führt das PS(A)-Verfahren zu einem 'pretilt' in der Zelle. Bei PSA-OCB-Anzeigen beispielsweise kann man erreichen, dass die Bend-Struktur stabilisiert wird, so dass man ohne Offset-Spannung auskommt oder diese reduzieren kann. Im Falle von PSA-VA-Anzeigen wirkt sich der 'pretilt' positiv auf die Schaltzeiten aus. Für PSA-VA-Anzeigen kann ein Standard-MVA- bzw. -PVA Pixel- und Elektroden-Layout verwendet werden. Darüber hinaus kann man aber beispielsweise auch mit nur einer strukturierten Elektroden- und ohne 'Protrusions' auskommen, was die Herstellung wesentlich vereinfacht und gleichzeitig zu einem sehr guten Kontrast bei sehr guter Lichtdurchlässigkeit führt.

[0020] PSA-VA-Anzeigen sind beispielsweise in JP 10-036847 A, EP 1 170 626 A2, US 6,861,107, US 7,169,449, US 2004/0191428 A1, US 2006/0066793 A1 und US 2006/0103804 A1 beschrieben. PSA-OCB-Anzeigen sind beispielsweise in T.-J.-Chen et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2006), 45, 2702–2704 und S. H. Kim, L.-C.-Chien, Jpn. J. Appl. Phys. (2004), 43, 7643–7647 beschrieben. PSA-IPS-Anzeigen sind zum Beispiel in US 6,177,972 und Appl. Phys. Lett. (1999), 75(21), 3264 beschrieben. PSA-TN-Anzeigen sind zum Beispiel in Optics Express (2004), 12(7), 1221 beschrieben. PSA-VA-IPS Anzeigen sind zum Beispiel in WO 2010/089092 A1 offenbart.

[0021] PSA-Anzeigen können ebenso wie die oben beschriebenen konventionellen FK-Anzeigen als Aktivmatrix- oder Passivmatrix-Anzeigen (PM) betrieben werden. Bei Aktivmatrix-Anzeigen erfolgt die Ansteuerung einzelner Bildpunkte üblicherweise durch integrierte, nicht-lineare aktive Elemente wie beispielsweise Transistoren (z. B. Dünnschichttransistoren, engl. 'thin film transistor' bzw. "TFT"), bei Passivmatrix-Anzeigen üblicherweise nach dem Multiplex-Verfahren, wobei beide Verfahren aus dem Stand der Technik bekannt sind.

[0022] Insbesondere für Monitor- und vor allem TV-Anwendungen ist nach wie vor die Optimierung der Schaltzeiten, wie aber auch des Kontrastes und der Luminanz (also auch Transmission) der FK-Anzeige gefragt. Hier kann das PSA-Verfahren entscheidende Vorteile bringen. Insbesondere bei PSA-VA-Anzeigen kann man ohne nennenswerte Einbußen sonstiger Parameter eine Verkürzung der Schaltzeiten erreichen, die mit einem in Testzellen messbaren 'pretilt' korrelieren.

[0023] Im Stand der Technik werden für PSA-VA beispielsweise polymerisierbare Verbindungen der folgenden Formel verwendet



worin P eine polymerisierbare Gruppe, üblicherweise eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe bedeutet, wie beispielsweise in US 7,169,449 beschrieben.

[0024] Der Aufwand für das Erzeugen einer Polyimidschicht, Behandlung der Schicht und Verbesserung mit Erhebungen oder Polymerschichten, ist relativ groß. Eine vereinfachende Technologie wäre daher wünschenswert, die einerseits die Produktionskosten verringert und andererseits die Bildqualität (Blickwinkelabhängigkeit, Kontrast, Schaltzeiten) zu optimieren hilft.

[0025] Die Druckschrift WO 2012/038026 A1 beschreibt selbstausrichtende Mesogene (nicht-polymerisierbare, konventionelle Selbstorientierungsadditive) mit einer Hydroxygruppe, die an einer mesogenen Grundstruktur aus zwei oder mehr Ringen hängt. Die darin offenbarten Strukturen besitzen keine erfindungsgemäß angeordnete polymerisierbare Gruppe.

[0026] Die bestehenden Ansätze um zu VA-Displayanwendungen ohne Polyimidschicht zu gelangen sind jedoch noch nicht vollständig zufrieden stellend.

[0027] Die vorliegende Erfindung betrifft ein FK-Medium enthaltend eine niedermolekulare, nicht polymerisierbare, flüssigkristalline Komponente und eine polymerisierbare oder polymerisierte Komponente umfassend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, wobei die polymerisierte Komponente durch Polymerisieren der polymerisierbaren Komponente erhältlich ist,



worin

A¹, A², A³ jeweils unabhängig voneinander eine aromatische, heteroaromatische, alicyclische oder heterocyclische Gruppe, welche auch annelierte Ringe enthalten kann, und welche auch durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

L jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R⁰)₂, -C(=O)R⁰, optional substituiertes Silyl, optional substituiertes Aryl oder Cycloalkyl mit 3 bis 20 C-Atomen, oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,

P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Abstandsgruppe (auch bezeichnet als Spacer oder Spacergruppe) oder eine Einfachbindung,

Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,

Z³ jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,

n₁ 1, 2, 3 oder 4,

n 0 oder 1,

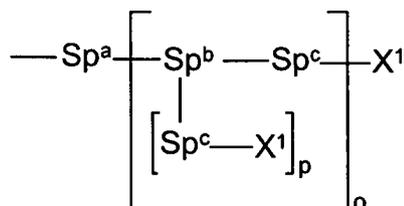
m 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, bevorzugt 0, 1, 2 oder 3,

k 0 oder 1,

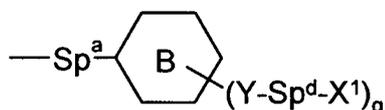
R⁰ jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R^a eine Ankergruppe der Formel



oder



p 1 oder 2,

q 2 oder 3,

B substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem oder kondensiertes Ringsystem, bevorzugt ein 5- bis 6-gliedriges Ringsystem, insbesondere ausgewählt aus Benzol, Pyridin, Cyclohexan, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Tetrahydropyran,

Y unabhängig voneinander -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -NR¹¹- oder eine Einfachbindung,

o 0 oder 1,

X¹ unabhängig voneinander H, Alkyl, Fluoralkyl, OH, NH₂, NHR¹¹, NR¹¹₂, OR¹¹, C(O)OH, -CHO, wobei mindestens eine Gruppe X¹ einen Rest ausgewählt aus -OH, -NH₂, NHR¹¹, C(O)OH und -CHO, bedeutet,

R¹¹ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

Sp^a, Sp^c, Sp^d jeweils unabhängig voneinander eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung

Sp^b eine tri- oder tetravalente Gruppe, bevorzugt CH, N oder C, bedeuten.

[0028] Die polymerisierbare oder polymerisierte Komponente des FK-Medium enthält optional weitere polymerisierbare Verbindungen. Dabei kommen bevorzugt solche zum Einsatz, die für das PSA-Prinzip geeignet sind.

[0029] Die Erfindung betrifft weiter eine FK-Anzeige enthaltend eine FK-Zelle mit zwei Substraten und mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens ein Substrat lichtdurchlässig ist und mindestens ein Substrat eine oder zwei Elektroden aufweist, sowie einer zwischen den Substraten befindlichen Schicht eines erfindungsgemäßen FK-Mediums. Die FK-Anzeige ist vorzugsweise eine des PSA-Typs.

[0030] Die Erfindung betrifft weiter neue Verbindungen der Formel I, wie vor- und nachstehend offenbart, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie zwei oder mehr Ringe aufweisen, d. h. Verbindungen der Formel worin $k = 1$ bedeutet.

[0031] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I als Additiv für FK-Medien zur Herbeiführung einer homöotropen Orientierung gegenüber einer das FK-Medium begrenzenden Oberfläche.

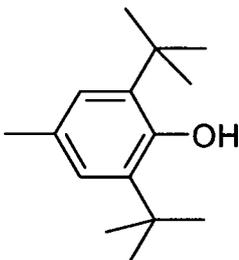
[0032] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen FK-Medium, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine oder mehrere polymerisierbare Selbstorientierungsadditive (Verbindungen der Formel I) mit einer niedermolekularen, flüssigkristallinen Komponente mischt und optional eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen und optional eine weitere, nicht polymerisierbare, Selbstorientierungsadditiv (z. B. der Formel I') und/oder beliebige Additive zugibt.

[0033] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zu Herstellung einer FK-Anzeige enthaltend eine FK-Zelle mit zwei Substraten und mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens ein Substrat lichtdurchlässig ist und mindestens ein Substrat eine oder zwei Elektroden aufweist, umfassend die Verfahrensschritte:

- Füllen der Zelle mit einem erfindungsgemäßen FK-Medium, wobei sich eine homöotrope (vertikale) Ausrichtung des FK-Mediums gegenüber den Substratoberflächen einstellt, und
- Polymerisieren der polymerisierbaren Komponente(n), optional unter Anlegen einer Spannung an die Zelle oder unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, in einem oder mehreren Verfahrensschritten.

[0034] Die erfindungsgemäße Verwendung der Selbstorientierungsadditive als Additive von FK-Medien ist nicht an bestimmte FK-Medien gebunden. Das FK-Medium bzw. die darin enthaltene nicht-polymerisierbare Komponente kann positive oder negative dielektrische Anisotropie aufweisen. Das FK-Medium ist bevorzugt nematisch, da die meisten auf dem VA-Prinzip basierten Anzeigen nematische FK-Medien umfassen.

[0035] Das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv wird im FK-Medium als Additiv eingebracht. Es bewirkt eine homöotrope Ausrichtung des Flüssigkristalls gegenüber den Substratoberflächen (wie z. B. eine Oberfläche aus Glas oder mit ITO oder mit Polyimid beschichtet). Es scheint in Anbetracht der Untersuchungen zu dieser Erfindung so, dass die polare Ankergruppe in Wechselwirkung mit der Substratoberfläche tritt. Dadurch richten sich die Selbstorientierungsadditive auf der Substratoberfläche aus und induzieren eine homöotrope Orientierung des Flüssigkristalls. Die Ankergruppe sollte nach dieser Auffassung sterisch zugänglich sein, also nicht wie im Fall einer phenolischen (phenylsubstituierten) OH-Gruppe von ortho-ständigen tert-Butylgruppen umgeben sein, wie es beispielsweise in 2,6-Di-tert-butylphenol der Fall ist. D. h. Verbindungen mit einer Kopfgruppe (entsprechend den Resten R^a oder $-A^1-R^a$) der Formel



sind bevorzugt nicht in Formel I und den Unterformeln umfasst. Noch allgemeiner sind phenolische Kopfgruppen -Ph-OH bevorzugt nicht umfasst, worin Ph durch 1 bis 4 Gruppen L substituiertes Phenylen bedeutet.

[0036] Die FK-Zelle der erfindungsgemäße FK-Anzeige weist bevorzugt keine Orientierungsschicht auf, insbesondere keine Polyimidschicht zur homöotropen Ausrichtung des FK-Mediums. Als Orientierungsschicht ist hier eine Schicht gemeint, die schon vor dem Füllen der Zelle vorhanden ist. Die polymerisierte Komponente des FK-Mediums wird in diesem Zusammenhang nicht als Orientierungsschicht angesehen. Für den Fall, dass eine FK-Zelle dennoch eine Orientierungsschicht oder eine vergleichbare Schicht aufweist, so ist erfindungsgemäß diese Schicht nicht für die homöotrope Orientierung ursächlich. Das Reiben von z. B. Polyimidschichten ist erfindungsgemäß nicht erforderlich um eine homöotrope Orientierung des FK-Mediums gegenüber der Substratoberfläche zu erreichen. Die erfindungsgemäße FK-Anzeige ist vorzugsweise eine VA-Anzeige mit einem FK-Medium mit negativer dielektrischer Anisotropie und auf gegenüberliegenden Substraten angeordneten Elektroden. Alternativ handelt es sich um eine VA-IPS-Anzeige mit einem FK-Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie und mindestens auf einem Substrat angeordneten Interdigital-Elektroden handelt.

[0037] Das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv der Formel I wird vorzugsweise in einer Konzentration von weniger als 10 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 5 Gew.-% und ganz besonders ≤ 3 Gew.-% eingesetzt. Es wird bevorzugt in einer Konzentration von mindestens 0,05 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt mindestens 0,2 Gew.-%. Der Einsatz von 0,1 bis 2,5 Gew.-% des Selbstorientierungsadditivs führt in der Regel schon zu vollständig homöotroper Orientierung der FK-Schicht bei den üblichen Zelldicken (3 bis 4 μm) mit den üblichen Substratmaterialien und unter den üblichen Bedingungen der Herstellungsprozesse einer FK-Anzeige. Durch die polymerisierbare Natur werden auch höhere Konzentrationen an Selbstorientierungsadditiven möglich, ohne das FK-Medium nachhaltig zu beeinflussen, da die polymerisierbare Substanz durch die Polymerisation wieder gebunden wird.

[0038] Das erfindungsgemäße FK-Medium kann neben den polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiven der Formel I auch weitere Selbstorientierungsadditive enthalten, die nicht polymerisierbar oder von anderer Struktur sind. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das FK-Medium daher ein oder mehrere Selbstorientierungsadditive ohne polymerisierbare Gruppe (konventionelle Selbstorientierungsadditive). Die Konzentration der polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive und der konventionellen Selbstorientierungsadditive zusammen beträgt bevorzugt die oben angegebenen Werte, also beispielsweise 0,1 bis 2,5 Gew.-%. Mit einer Kombination von Selbstorientierungsadditiven mit und ohne polymerisierbarer Gruppe erhält man den zusätzlichen Vorteil, dass die Selbstausrichtung des FK-Mediums stabiler gegen den Einfluss von Stress wird (erhöhte Prozessierbarkeit).

[0039] Die weiteren, nicht-polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive können eine Struktur der Formel I' haben:



worin m, k, n und die Gruppe R^a wie für Formel I voranstehend definiert sind, und

A^1 , A^2 , A^3 jeweils unabhängig voneinander eine aromatische, heteroaromatische, alicyclische oder heterocyclische Gruppe, welche auch anellierte Ringe enthalten kann, und welche auch durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

Z^2 jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C \equiv C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,

Z^3 jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C \equiv C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,

n_1 1, 2, 3, oder 4,

L jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R⁰)₂, -C(=O)

R^0 , optional substituiertes Silyl, optional substituiertes Aryl oder Cycloalkyl mit 3 bis 20 C-Atomen, oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,

R^0 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R^{00} jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

und

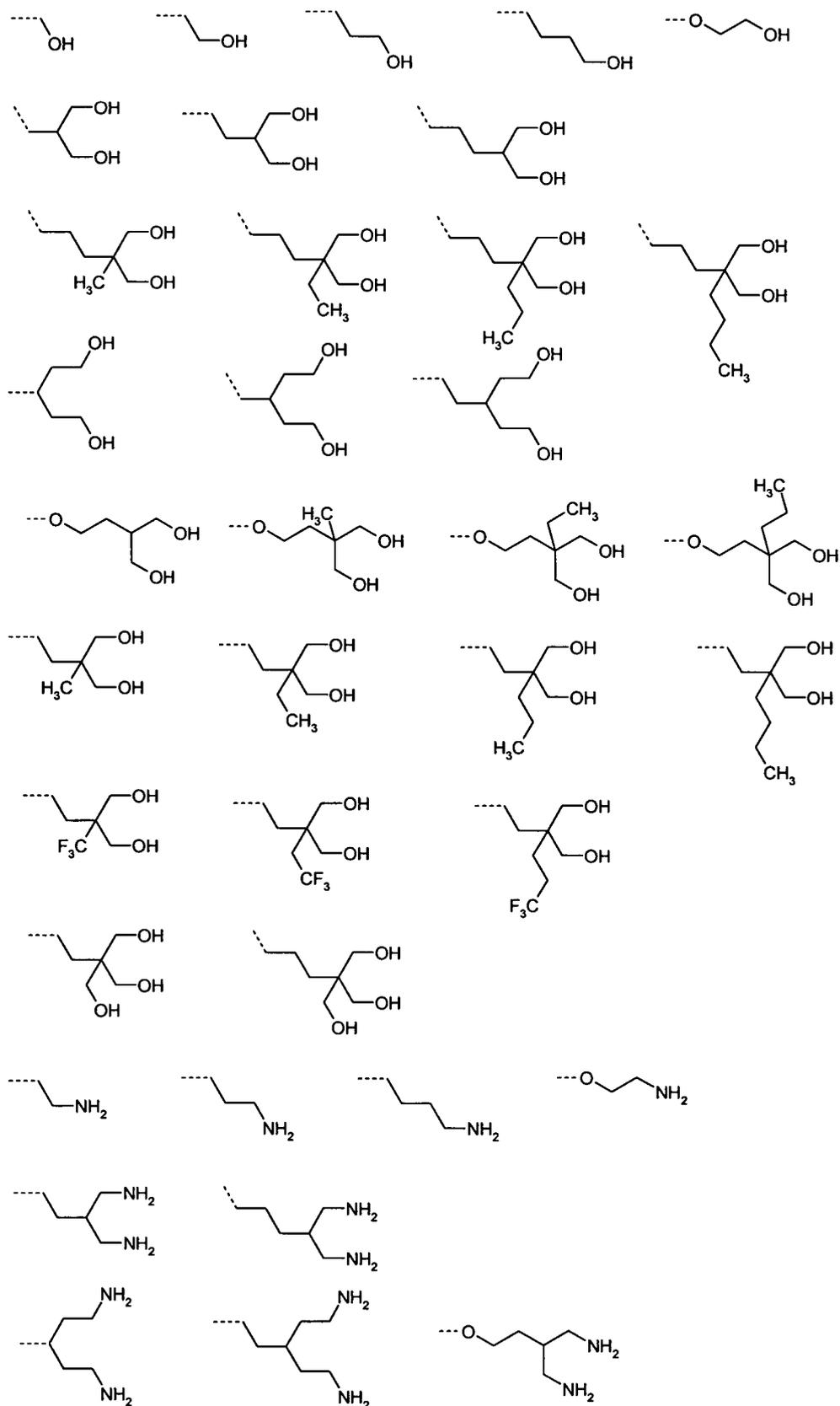
R^1 unabhängig voneinander H, Halogen, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl, ersetzt sein können, bedeuten.

[0040] Die Formel I' umfasst im Gegensatz zur Formel I keine polymerisierbare Gruppe -Sp-P oder P.

[0041] Nachfolgend werden bevorzugte und beispielhafte Strukturen der Selbstorientierungsadditive offenbart, insbesondere der polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive:

Die Ankergruppe R^a enthält definitionsgemäß eine, zwei oder drei Gruppen X^1 , die als Bindeglied zu einer Oberfläche dienen sollen. Die Abstandsgruppen sollen eine flexible Bindung zwischen der mesogenen Gruppe mit Ringen und der Gruppe(n) X^1 herstellen. Die Struktur der Abstandsgruppen ist daher sehr variabel und im allgemeinsten Fall der Formel I nicht abschließend definiert. Der Fachmann wird erkennen, dass dabei eine Vielzahl von möglichen Variationen von Ketten in Frage kommt.

[0042] Eine Ankergruppe der Formel



[0044] Die Ankergruppe R^a in den vorangehenden Formeln I und I' und deren Unterformeln umfasst besonders bevorzugt eine, zwei oder drei OH-Gruppen.

[0045] Der Begriff "Abstandsgruppe oder "Spacer", hierin in der Regel mit "Sp" (bzw. Sp^{a/c/d/1/2/3}) bezeichnet, ist dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, z. B. in Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001) und C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. (2004), 116, 6340–6368. In der vorliegenden Offenbarung bezeichnet der Begriff „Abstandsgruppe“ oder "Spacer" eine verbindende Gruppe, beispielsweise eine Alkylen-

gruppe, welche eine mesogene Gruppe mit einer polymerisierbaren Gruppe verbindet. Während die mesogene Gruppe in der Regel Ringe umfasst, ist die Abstandsgruppe in der Regel ohne Ringsysteme, also kettenförmig, wobei die Kette auch verzweigt sein kann. Als Kette wird beispielsweise eine Alkylengruppe aufgefasst. Substitutionen an und in der Kette, z. B. durch -O- oder -COO-, sind im Allgemeinen mit umfasst. Funktionell ist der Spacer (die Abstandsgruppe) eine Verbrückung zwischen angegliederten funktionalen Strukturteilen, die eine gewisse räumliche Flexibilität zueinander ermöglicht.

[0046] Der Zähler k in der Formel I bedeutet bevorzugt 1, m bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1, und n bevorzugt 0.

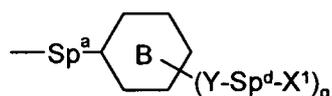
[0047] Die Gruppe L bedeutet bevorzugt H, F, Cl, CH_3 , Ethyl, Propyl, Cyclopropyl oder Isopropyl.

[0048] Die Gruppe Sp^b bedeutet bevorzugt eine trivalente Gruppe der Formel ausgewählt aus CH, C(Me), $\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ oder N, oder die tetravalente Gruppe C (vierbindiges Kohlenstoffatom).

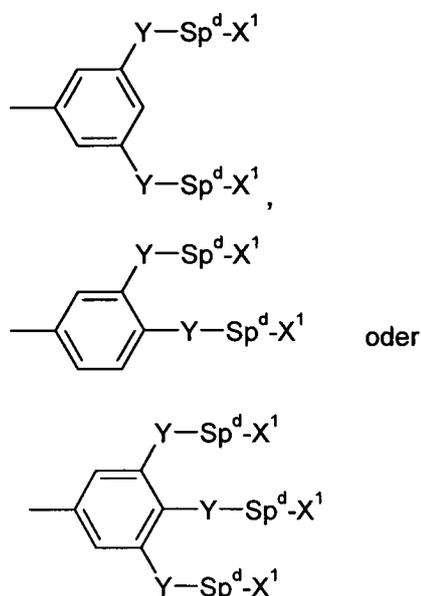
[0049] Die Gruppe Sp^a bedeutet bevorzugt keine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Gruppe ausgewählt aus den Formeln $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,

[0050] Die Gruppe Sp^c oder Sp^d bedeutet bevorzugt ein Gruppe ausgewählt aus den Formeln $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$,

[0051] Eine oben definierte Ankergruppe der Formel



steht bevorzugt für



worin Y, Sp^d , und X^1 wie für Formel I definiert sind.

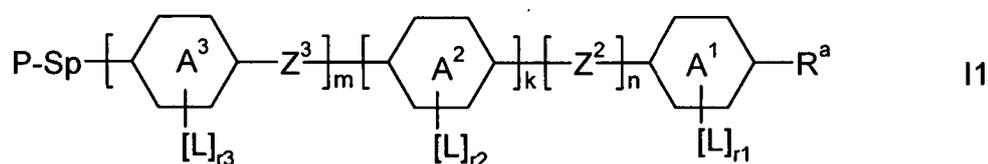
[0052] Die Ringgruppen A^1 , A^2 , A^3 bedeuten in den vorangehenden Formeln I und I' und deren Unterformeln jeweils unabhängig bevorzugt 1,4- oder 1,3-Phenylen, Naphthalin-1,4-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei in diesen Gruppen auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cyclohexan-1,4-diyl, worin auch eine oder mehrere nicht-benachbarte CH_2 -Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 3,3'-Bicyclobutyliden, 1,4-Cyclohexenylen, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Indan-2,5-diyl

oder Octahydro-4,7-methano-indan-2,5-diyl, Perhydro-cyclopenta[a]phenanthren-3,17-diyl (insbesondere Gonan-3,17-diyl), wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein können.

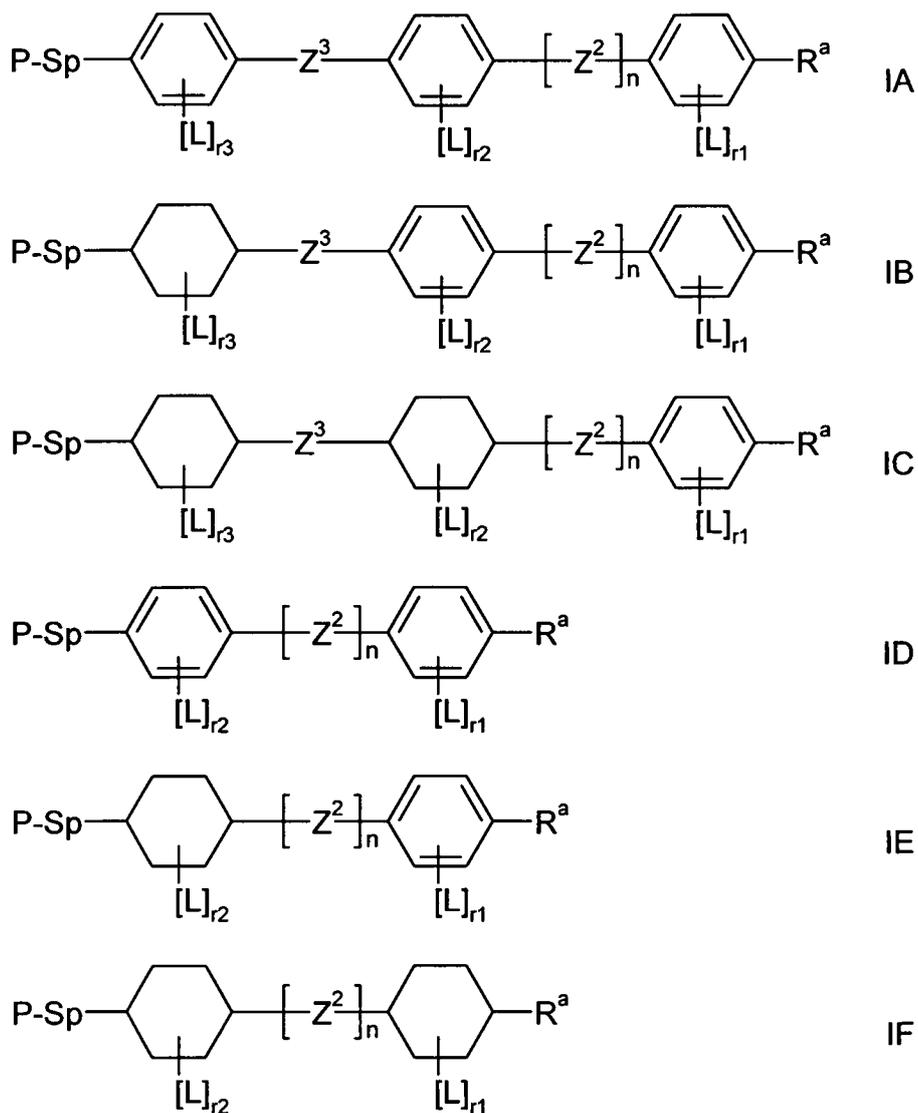
[0053] Bevorzugt ist mindestens eine der Gruppen A^1 , A^2 und A^3 , soweit sie vorhanden sind, durch mindestens eine Gruppe L substituiert, wobei in diesem Fall L nicht H bedeutet.

[0054] Besonders bevorzugt bedeuten die Gruppen A^1 , A^2 , A^3 jeweils unabhängig eine Gruppe ausgewählt aus
 a) der Gruppe bestehend aus 1,4-Phenylen und 1,3-Phenylen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch L ersetzt sein können,
 b) der Gruppe bestehend aus trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen und 4,4'-Bicyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder L ersetzt sein können. Die Gruppen A^1 und A^2 bedeuten insbesondere bevorzugt eine Gruppe gemäß der vorangehenden Untergruppe a). Ganz besonders bevorzugt bedeuten A^1 und A^2 unabhängig 1,4-Phenylen oder Cyclohexan-1,4-diyl, welche jeweils durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

[0055] Die Verbindungen der Formel I umfassen bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen der Formel I1,



und mehr bevorzugt der Formeln IA, IB, IC, ID, IE oder IF:

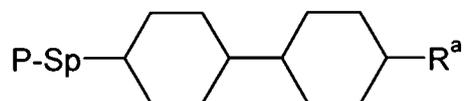
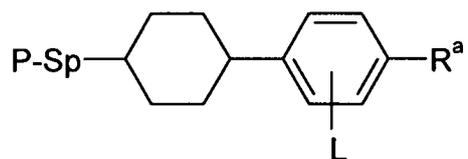
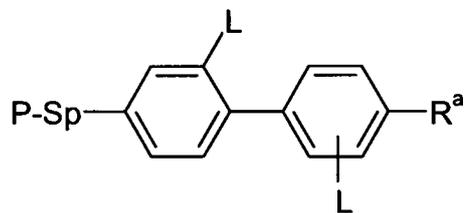
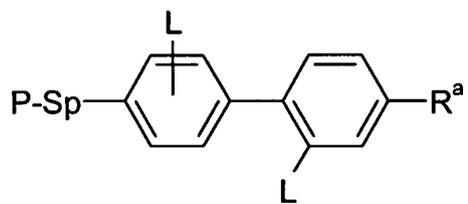


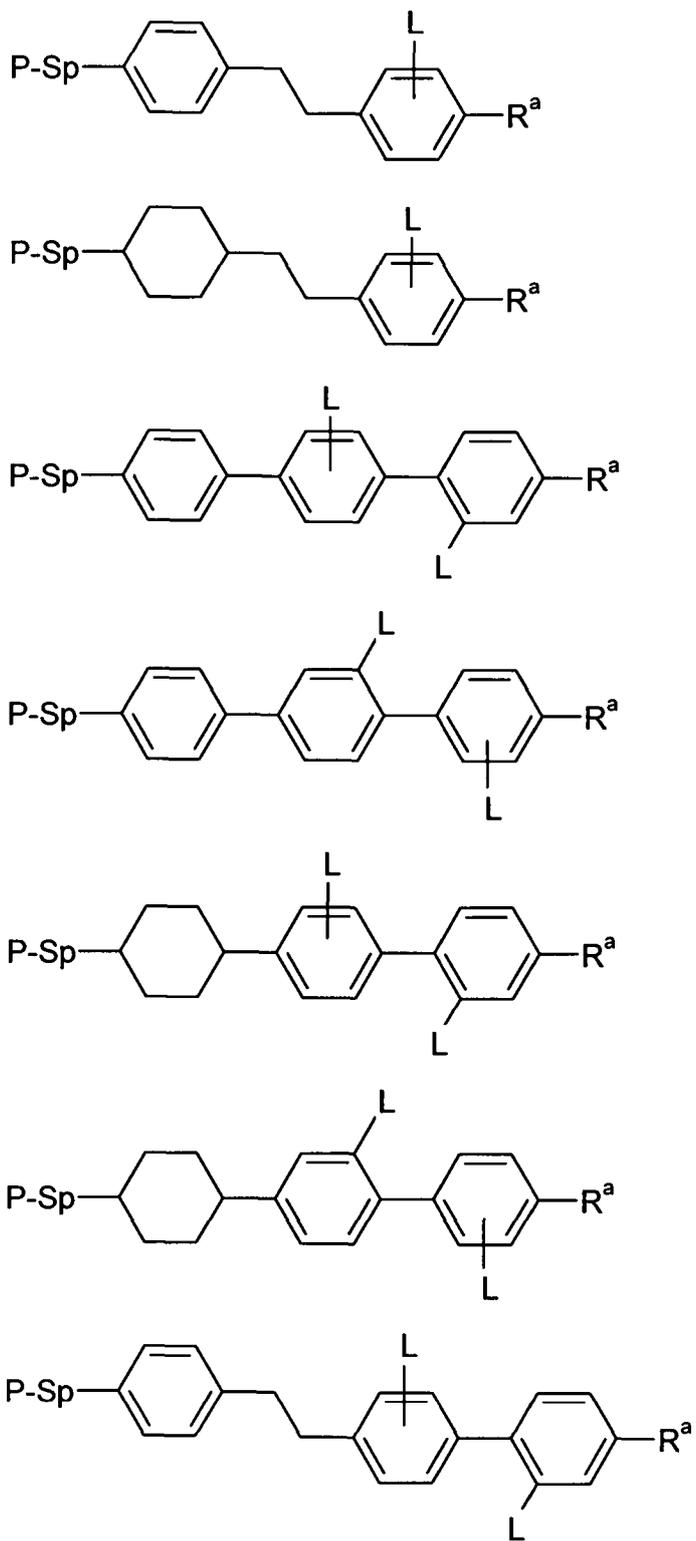
worin jeweils unabhängig R^a , A^1 , A^2 , A^3 , Z^2 , Z^3 , L, Sp, P, m, k und n wie für Formel I definiert sind, und r_1 , r_2 , r_3 unabhängig 0, 1, 2 oder 3 bedeuten.

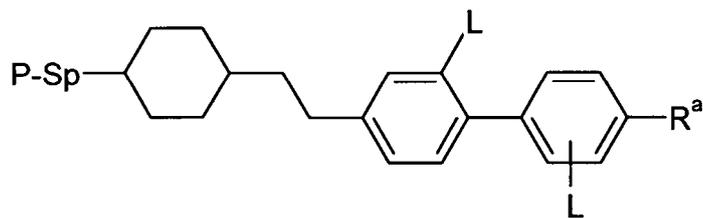
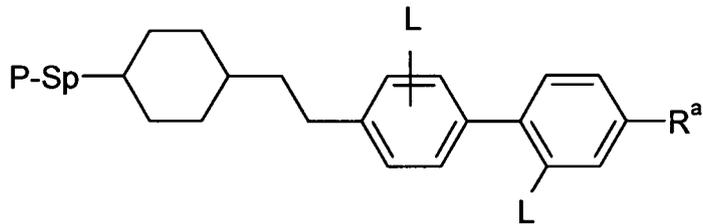
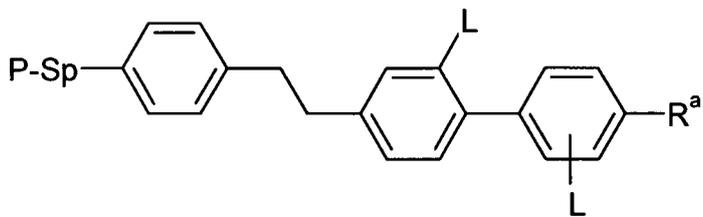
[0056] Weiterhin ist es in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung bevorzugt, dass in den Formeln I1 und IA, IB und IC $r_1 + r_2 + r_3 > 0$, und für Formel ID, IE und IF entsprechend $r_1 + r_2 > 0$ ist und L nicht H bedeutet, d. h. mindestens ein lateraler Substituent L innerhalb der Gruppen A^1 , A^2 , A^3 bzw. A^1 , A^2 ist vorhanden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen mit einer solchen Gruppe L haben unter anderem eine verbesserte Löslichkeit.

[0057] In den vor- und nachstehenden Formeln I und I' sowie in den bevorzugten Unterformeln bedeutet jeweils unabhängig der Zähler n bevorzugt 0.

[0058] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I werden durch die folgenden Formeln veranschaulicht:

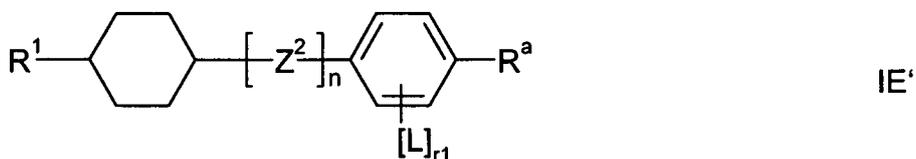
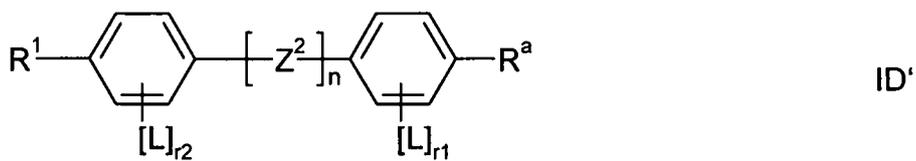
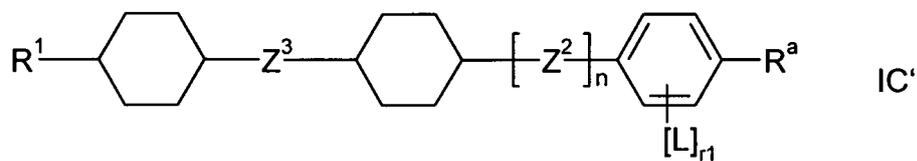
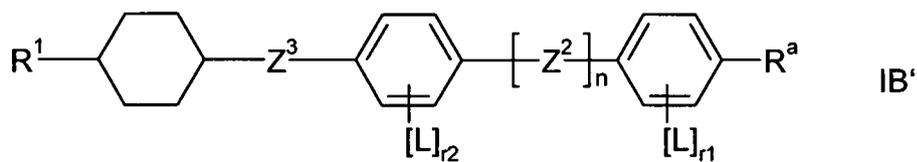
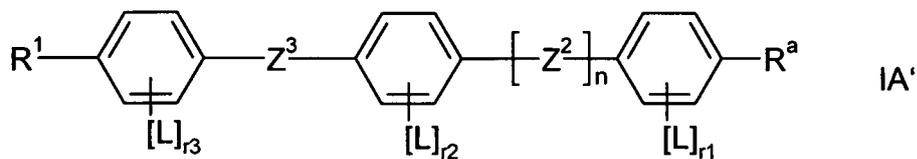






worin R¹, Sp, P, L und R^a unabhängig wie für Formel I definiert sind.

[0059] Die Verbindungen der Formel I' (konventionelle Selbstorientierungsadditive) umfassen bevorzugt Verbindungen der Formeln IA', IB', IC', ID' oder IE':



worin R¹, R^a, Z², Z³, L und n unabhängig wie für die vorangehende Formel I' definiert sind, und

r1, r2, r3 unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2, bedeuten.

[0060] Die Herstellung der konventionellen Selbstorientierungsadditive ist z. B. der Druckschrift WO 2012/038026 zu entnehmen.

[0061] Der Begriff "Aryl" bedeutet eine aromatische Kohlenstoffgruppe oder eine davon abgeleitete Gruppe. Der Begriff "Heteroaryl" bedeutet "Aryl" gemäß vorstehender Definition, enthaltend ein oder mehrere Heteroatome.

[0062] Aryl- und Heteroarylgruppen können einkernig oder mehrkernig sein, d. h. sie können einen Ring (wie z. B. Phenyl) oder zwei oder mehr anellierte Ringe aufweisen. Wenigstens einer der Ringe besitzt dabei eine aromatische Konjugation. Heteroarylgruppen enthalten ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ausgewählt aus O, N, S und Se.

[0063] Besonders bevorzugt sind ein-, zwei- oder dreikernige Arylgruppen mit 6 bis 25 C-Atomen sowie ein-, zwei- oder dreikernige Heteroarylgruppen mit 2 bis 25 C-Atomen, welche optional anellierte Ringe enthalten. Ferner bevorzugt sind 5-, 6- oder 7-gliedrige Aryl- und Heteroarylgruppen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N, S oder O so ersetzt sein können, dass O-Atome und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind.

[0064] Bevorzugte Arylgruppen sind beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Dihydropyren, Chrysen, Perylen, Tetracen, Pentacen, Benzopyren, Fluoren, Inden, Indenofluoren, Spirobifluoren, etc.

[0065] Bevorzugte Heteroarylgruppen sind beispielsweise 5-gliedrige Ringe wie Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol, Furan, Thiophen, Selenophen, Oxazol, Isoxazol, 1,2-Thiazol, 1,3-Thiazol, 1,2,3-Oxadiazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 6-gliedrige Ringe wie Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,3-Triazin, 1,2,4,5-Tetrazin, 1,2,3,4-Tetrazin, 1,2,3,5-Tetrazin, oder kondensierte Gruppen wie Indol, Isoindol, Indolizin, Indazol, Benzimidazol, Benzotriazol, Purin, Naphthimidazol, Phenanthrimidazol, Pyridimidazol, Pyrazinimidazol, Chinoxalinimidazol, Benzoxazol, Naphthoxazol, Anthroxazol, Phenanthroxazol, Isoxazol, Benzothiazol, Benzofuran, Isobenzofuran, Dibenzofuran, Chinolin, Isochinolin, Pteridin, Benzo-5,6-chinolin, Benzo-6,7-chinolin, Benzo-7,8-chinolin, Benzoisochinolin, Acridin, Phenothiazin, Phenoxazin, Benzopyridazin, Benzopyrimidin, Chinoxalin, Phenazin, Naphthyridin, Azacarbazol, Benzocarbolin, Phenanthridin, Phenanthrolin, Thieno[2,3b]thiophen, Thieno[3,2b]thiophen, Dithienothiophen, Isobenzothiophen, Dibenzothiophen, Benzothiadiazothiophen, Cumarin oder Kombinationen dieser Gruppen.

[0066] Die (nicht-aromatischen) alicyclischen und heterocyclischen Gruppen umfassen sowohl gesättigte Ringe, d. h. solche die ausschließlich Einfachbindungen enthalten, als auch teilweise ungesättigte Ringe, d. h. solche die auch Mehrfachbindungen enthalten können. Heterocyclische Ringe enthalten ein oder mehrere Heteroatome, vorzugsweise ausgewählt aus Si, O, N, S und Se.

[0067] Die (nicht-aromatischen) alicyclischen und heterocyclischen Gruppen können einkernig sein, d. h. nur einen Ring enthalten (wie z. B. Cyclohexan), oder mehrkernig sein, d. h. mehrere Ringe enthalten (wie z. B. Decahydronaphthalin oder Bicyclooctan). Besonders bevorzugt sind gesättigte Gruppen. Ferner bevorzugt sind ein-, zwei- oder dreikernige Gruppen mit 3 bis 25 C-Atomen. Ferner bevorzugt sind 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige carbocyclische Gruppen worin auch ein oder mehrere C-Atome durch Si ersetzt sein können und/oder eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können und/oder eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können.

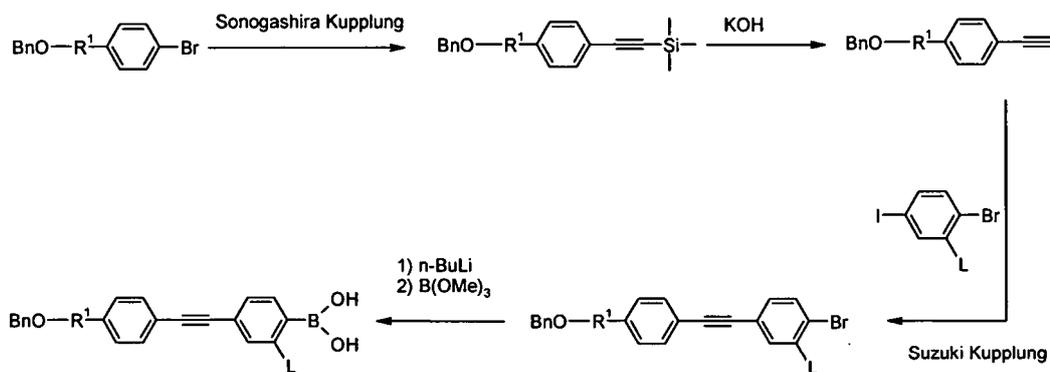
[0068] Bevorzugte alicyclische und heterocyclische Gruppen sind beispielsweise 5-gliedrige Gruppen wie Cyclopentan, Tetrahydrofuran, Tetrahydrothiofuran, Pyrrolidin, 6-gliedrige Gruppen wie Cyclohexan, Cyclohexen, Tetrahydropyran, Tetrahydrothiopyran, 1,3-Dioxan, 1,3-Dithian, Piperidin, 7-gliedrige Gruppen wie Cycloheptan, und anellierte Gruppen wie Tetrahydronaphthalin, Decahydronaphthalin, Indan, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Octahydro-4,7-methano-indan-2,5-diyl.

[0069] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "Alkyl" einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, bevorzugt gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 (d. h. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15) Kohlenstoffatomen.

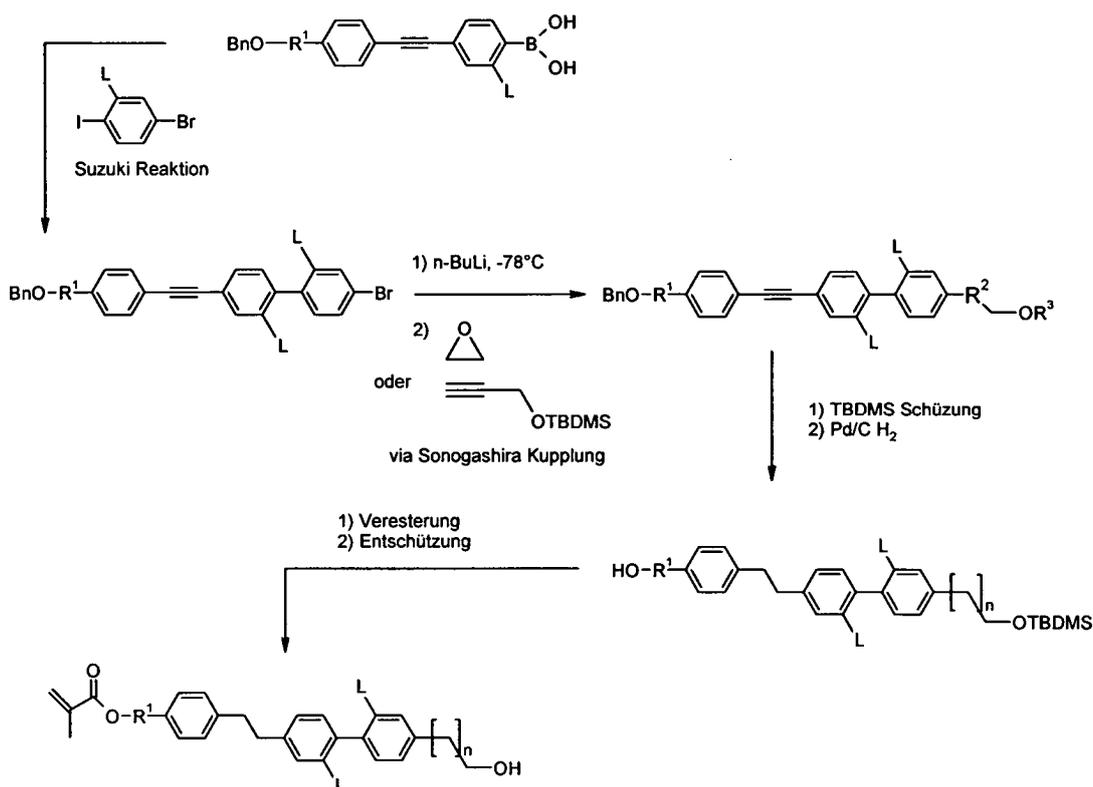
[0070] Der Begriff "cyclisches Alkyl" umfasst Alkylgruppen, die wenigstens einen carbocyclischen Teil aufweisen, also beispielsweise auch Cycloalkylalkyl, Alkylcycloalkyl und Alkylcycloalkylalkyl. Die carbocyclischen Gruppen umfassen z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, usw.

[0071] "Halogen" steht im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung für Fluor, Chlor, Brom beziehungsweise Iod, bevorzugt für Fluor oder Chlor.

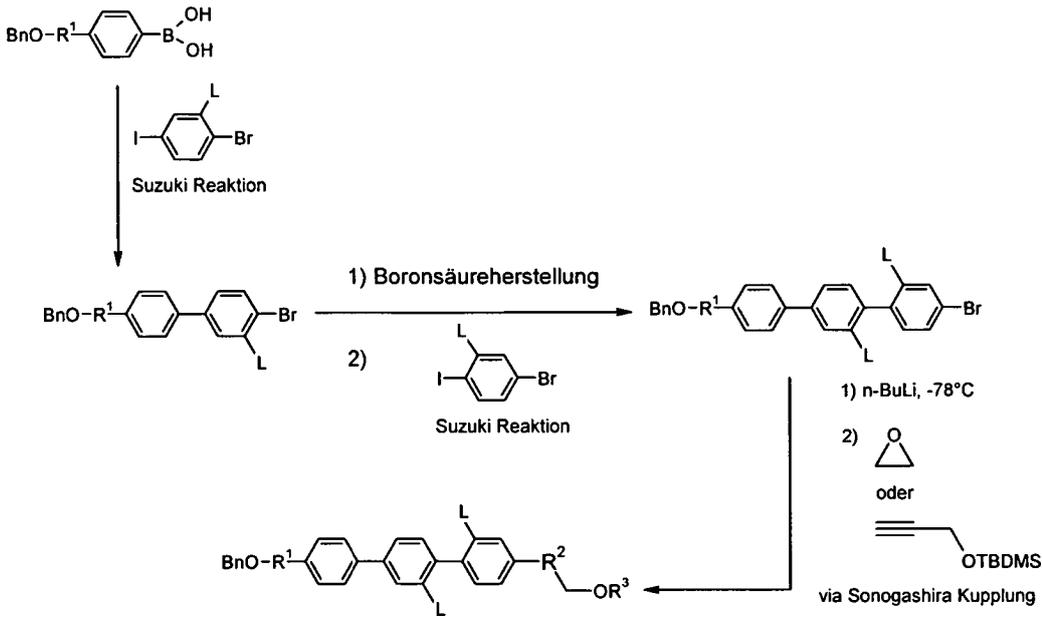
[0072] Die oben stehenden bevorzugten Verbindungen der Formel I lassen sich prinzipiell nach folgenden exemplarischen Syntheserouten herstellen (Schema 1a–3b):



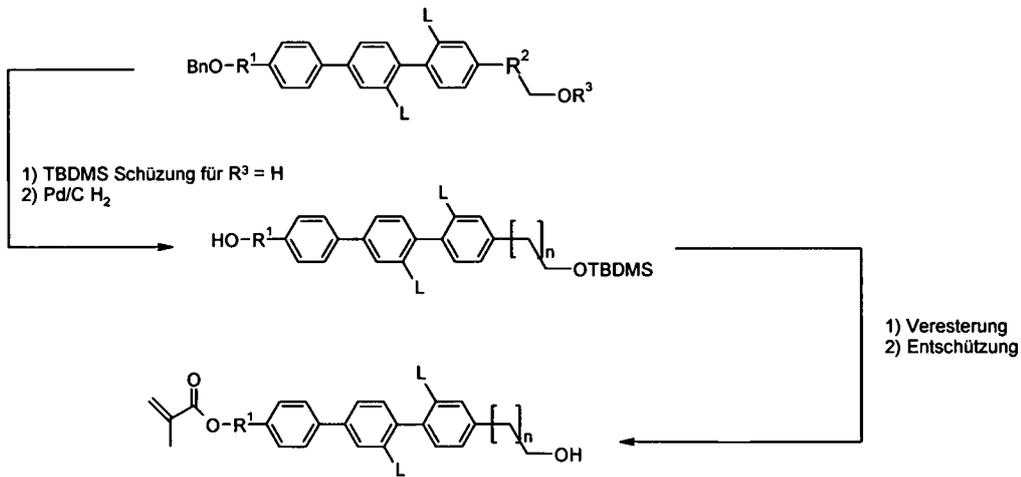
Schema 1a: R¹ = Spacer, L = Substituent (wie oben beschrieben).



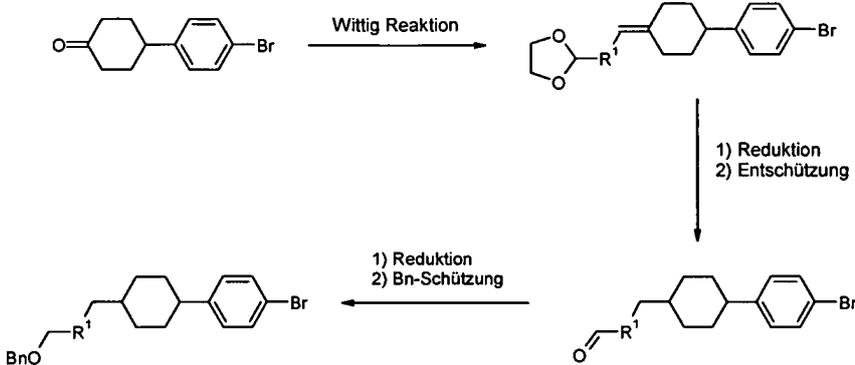
Schema 1b: R^{1/2} = Spacer, R³ = H oder TBDMS (tert-Butyldimethylsilyl), L = Substituent (wie oben beschrieben), n = z. B.: 1–2.



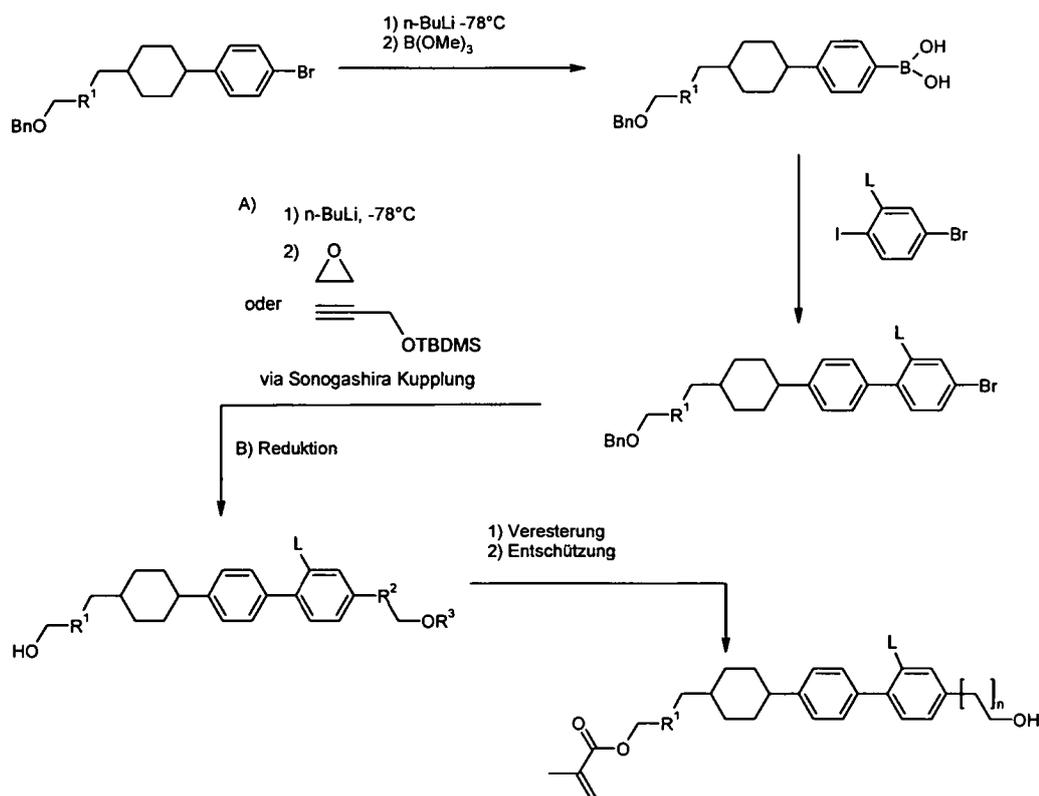
Schema 2a: $R^{1/2}$ = Spacer, R^3 = H oder TBDMS, L = Substituent (wie oben beschrieben), n = z. B. 1–2.



Schema 2b: $R^{1/2}$ = Spacer, R^3 = H oder TBDMS, L = Substituent (wie oben beschrieben), n = z. B. 1–2.



Schema 3a: R^1 = Spacer.



Schema 3b: $\text{R}^{1/2}$ = Spacer, R^3 = H oder TBDMS, L = Substituent (wie oben beschrieben), $n = z.$ B.: 1–2.

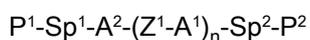
[0073] Die polymerisierbare Komponente des erfindungsgemäßen FK-Medium umfasst vorzugsweise neben den Verbindungen der Formel I weitere polymerisierbare oder (teil-)polymerisierte Verbindungen. Dabei handelt es sich vorzugsweise um herkömmliche polymerisierbare Verbindungen ohne Ankergruppe, vorzugsweise mesogene Verbindungen, insbesondere solche die geeignet für die PSA-Technik sind. Dafür bevorzugte polymerisierbare Verbindungen sind die unten für Formel M und deren Unterformeln angegebene Strukturen. Das daraus gebildete Polymer kann die Ausrichtung des FK-Mediums stabilisieren, optional eine Passivierungsschicht ausbilden, und optional einen Pretilt erzeugen.

[0074] Die erfindungsgemäßen FK-Medien enthalten daher vorzugsweise > 0 bis < 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 1 Gew.-% an polymerisierbaren Verbindungen ohne Ankergruppe R^a , insbesondere Verbindungen der Formel M wie unten definiert und der darunter fallenden bevorzugten Formeln.

[0075] Die Polymerisation der polymerisierbaren Komponente(n) erfolgt zusammen oder in Teilschritten unter unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation unter Einwirkung von UV-Licht. In der Regel wird die Polymerisation mit Hilfe eines Polymerisationsinitiators und UV-Licht eingeleitet. Bei den bevorzugten Acrylaten wird auf diese Weise eine praktisch vollständige Polymerisation erreicht. Bei der Polymerisation kann optional eine Spannung an die Elektroden der Zelle angelegt werden oder ein anderes elektrisches Feld angewendet werden, um die Ausrichtung des FK-Mediums zusätzlich zu beeinflussen.

[0076] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße FK-Medien die neben den Verbindungen der Formel I weitere polymerisierbare oder (teil-)polymerisierte Verbindungen (ohne Ankergruppe) und weitere Selbstorientierungsadditive, die nicht polymerisierbar sind, enthalten. Diese weiteren, nicht polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive sind vorzugsweise solche wie oben beschrieben, vgl. die Formeln I', IA', IB', IC', ID', IE'.

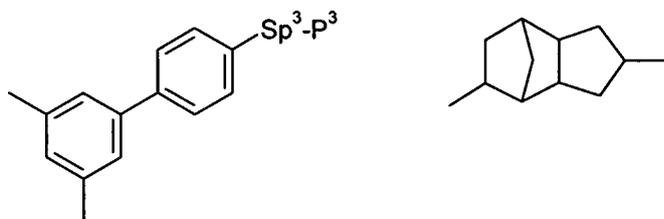
[0077] Die optional enthaltenen weiteren Monomere der polymerisierbaren Komponente des FK-Mediums werden vorzugsweise durch die folgende Formel M beschrieben:



M

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

P^1 , P^2 jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,



wobei in diesen Resten auch ein oder mehrere H-Atome durch eine Gruppe L oder $-Sp^3-P$ ersetzt sein können, und/oder eine oder mehrere Doppelbindungen durch Einfachbindungen ersetzt sein können, und/oder ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

P^3 eine polymerisierbare Gruppe,

Sp^3 eine Abstandsgruppe,

n 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2,

Z^1 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, oder $-(CH_2)_n-$, wobei n 2, 3 oder 4 ist, $-O-$, $-CO-$, $-C(R^cR^d)-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, oder eine Einfachbindung,

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF_5 oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional ein- oder mehrfach fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy carbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen,

R^0 , R^{00} jeweils unabhängig voneinander H, F oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

M $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHY^1-$ oder $-CY^1Y^2-$, und

Y^1 , und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der oben für R^0 angegebenen Bedeutungen, Cl oder CN, und vorzugsweise H, F, Cl, CN, OCF_3 oder CF_3 ,

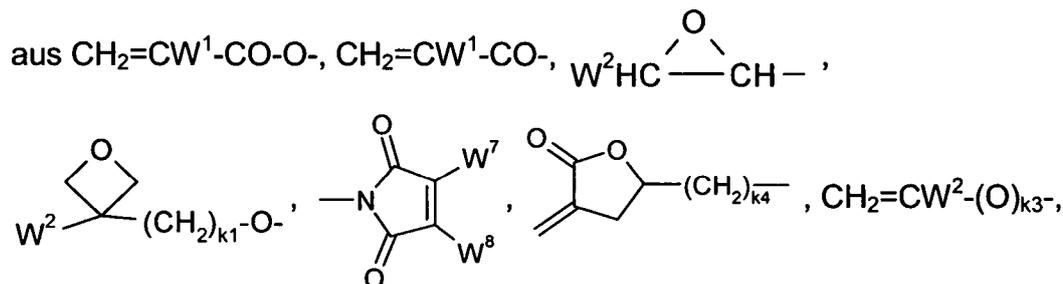
W^1 , W^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH_2O-$, $-O-CH_2-$, $-C(R^cR^d)-$ oder $-O-$ bedeuten,

R^c und R^d jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise H, Methyl oder Ethyl, bedeuten,

wobei eine oder mehrere der Gruppen P^1-Sp^1- , $-Sp^2-P^2$ und $-Sp^3-P^3$ einen Rest R^{aa} bedeuten können, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der vorhandenen Gruppen P^1-Sp^1- , $-Sp^2-P^2$ und $-Sp^3-P^3$ nicht R^{aa} bedeutet, R^{aa} H, F, Cl, CN oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $C(R^0)=C(R^{00})-$, $-C\equiv C-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$ so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CN oder P^1-Sp^1- ersetzt sein können, besonders bevorzugt geradkettiges oder verzweigtes, optional ein- oder mehrfach fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, oder Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen (wobei die Alkenyl- und Alkynylreste mindestens zwei und die verzweigten Reste mindestens drei C-Atome aufweisen), wobei die Gruppen $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-NHR$, $-C(O)OH$ und $-CHO$ in R^{aa} nicht enthalten sind.

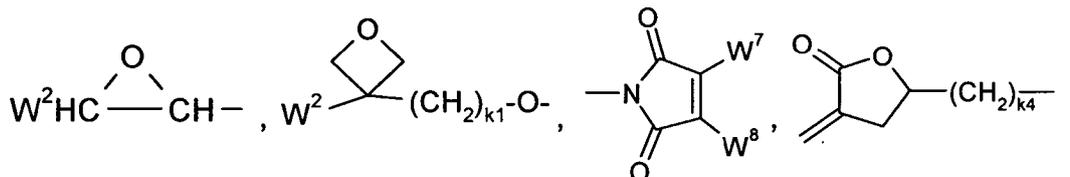
[0078] Die polymerisierbare Gruppe P, P^1 , P^2 bzw. P^3 in den vorangehenden und nachfolgenden Formeln ist eine Gruppe, die für eine Polymerisationsreaktion, wie beispielsweise die radikalische oder ionische Kettenpolymerisation, Polyaddition oder Polykondensation, oder für eine polymeranaloge Umsetzung, beispielsweise die Addition oder Kondensation an eine Polymerhauptkette, geeignet ist. Besonders bevorzugt sind Gruppen für die Kettenpolymerisation, insbesondere solche enthaltend eine C=C-Doppelbindung oder $-C\equiv C$ -Dreifachbindung, sowie zur Polymerisation unter Ringöffnung geeignete Gruppen wie beispielsweise Oxetan- oder Epoxygruppen.

[0079] Bevorzugte Gruppen $P/P^1/P^2/P^3$ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend



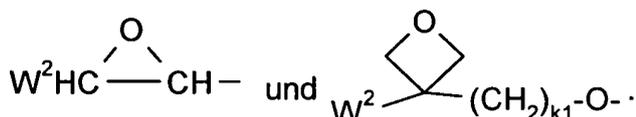
$CW^1=CH-CO-(O)_{k_3^-}$, $CH_3-CH=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $CH_2=CH-(COO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2^-}$, $CH_2=CH-(CO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2^-}$, $Phe-CH=CH-$, $HOOC-$ und $W^4W^5W^6Si-$, worin W^1 H, F, Cl, CN, CF_3 , Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, F, Cl oder CH_3 bedeutet, W^2 und W^3 jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, W^4 , W^5 und W^6 jeweils unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, W^7 und W^8 jeweils unabhängig voneinander H, Cl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, Phe 1,4-Phenylen bedeutet, welches optional mit einem oder mehreren, von P-Sp- verschiedenen Resten L wie oben definiert substituiert ist, k_1 , k_2 und k_3 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, k_3 vorzugsweise 1 bedeutet, und k_4 eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

[0080] Besonders bevorzugte Gruppen $P/P^1/P^2/P^3$ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $CH_2=CW^1-CO-O-$, $CH_2=CW^1-CO-$,



$CH_2=CW^2-O-$, $CW^1=CH-CO-(O)_{k_3^-}$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-$, $(CH_2=CH-CH_2)_2N-CO-$, $CH_2=CW^1-CO-NH-$, $CH_2=CH-(COO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2^-}$, $CH_2=CH-(CO)_{k_1}-Phe-(O)_{k_2^-}$, $Phe-CH=CH-$ und $W^4W^5W^6Si-$, worin W^1 H, F, Cl, CN, CF_3 , Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, F, Cl oder CH_3 bedeutet, W^2 und W^3 jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, W^4 , W^5 und W^6 jeweils unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, W^7 und W^8 jeweils unabhängig voneinander H, Cl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, Phe 1,4-Phenylen bedeutet, k_1 , k_2 und k_3 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten, k_3 vorzugsweise 1 bedeutet, und k_4 eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeutet.

[0081] Ganz besonders bevorzugte Gruppen $P/P^1/P^2/P^3$ sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus $CH_2=CW^1-CO-O-$, insbesondere $CH_2=CH-CO-O-$, $CH_2=C(CH_3)-CO-O-$ und $CH_2=CF-CO-O-$, ferner $CH_2=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-CO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$,



Ganz besonders bevorzugte Gruppen $P/P^1/P^2/P^3$ sind daher ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat-, Methacrylat-, Fluoracrylat-, ferner Vinyloxy-, Chloracrylat-, Oxetan- und Epoxygruppen, und unter diesen wiederum bevorzugt eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

[0082] Bevorzugte Abstandsgruppen Sp , Sp^1 , Sp^2 bzw. Sp^3 sind eine Einfachbindung oder ausgewählt aus der Formel $Sp''-X''$, so dass der Rest $P^{1/2}-Sp^{1/2-}$ der Formel $P^{1/2}-Sp''-X''$ entspricht, wobei Sp'' Alkylen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, welches optional durch F, Cl, Br, I oder CN ein- oder mehrfach substituiert ist, und worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander so durch $-O-$, $-S-$, $-Si(R^{00}R^{000})-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-N(R^{00})-CO-O-$, $-O-CO-N(R^{00})-$, $-N(R^{00})-CO-N(R^{00})-$, $-CH=CH-$ oder $-C\equiv C-$ ersetzt sein können, dass O- und/ oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, X'' $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$, $-CO-N(R^{00})-$, $-N(R^{00})-CO-$, $-N(R^{00})-CO-N(R^{00})-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, $-SCH_2-$, $-CH_2S-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-CF_2S-$, $-SCF_2-$, $-CF_2CH_2-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, $-CH=N-$, $-N=CH-$, $-N=N-$, $-CH=CR^0-$, $-CY^2=CY^3-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-CO-O-$, $-O-CO-CH=CH-$ oder eine Einfachbindung bedeutet, R^{00} jeweils unabhängig Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet, R^{000} jeweils unabhängig H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeuten, und Y^2 und Y^3 jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl oder CN bedeuten.

[0083] X'' ist vorzugsweise $-O-$, $-S-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-O-COO-$, oder eine Einfachbindung.

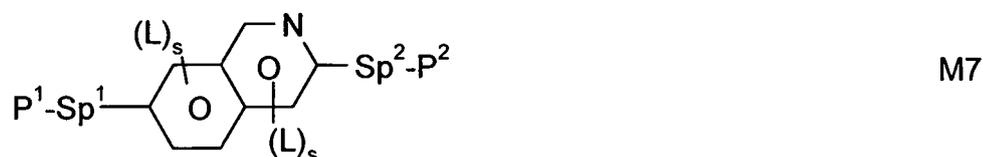
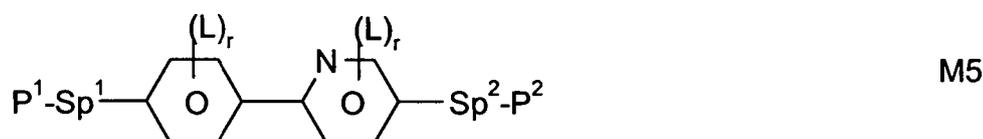
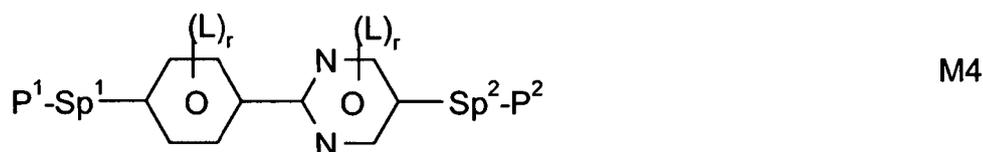
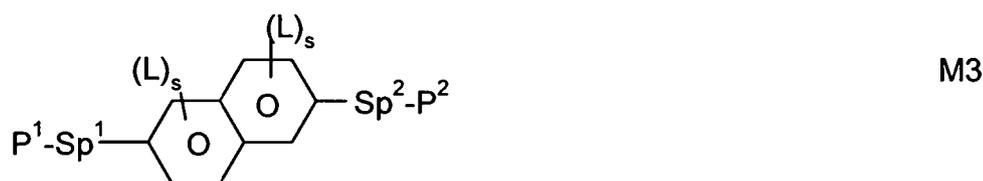
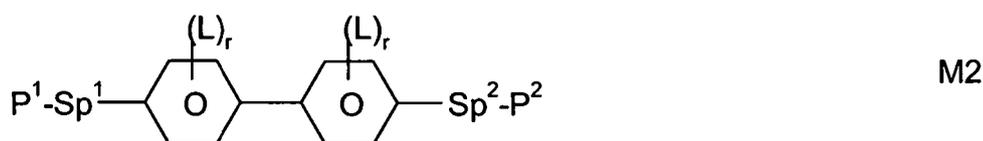
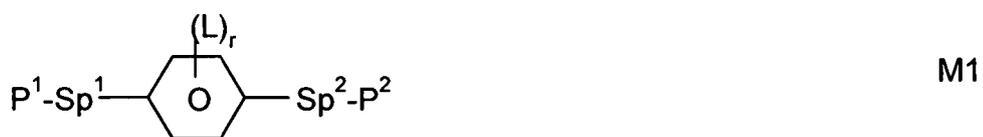
[0084] Typische Abstandsgruppen Sp^n sind beispielsweise eine Einfachbindung, $-(CH_2)_{p1}-$, $-(CH_2CH_2O)_{q1}-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$, oder $-(SiR^{00}R^{000}-O)_{p1}-$, worin $p1$ eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, $q1$ eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und R^{00} und R^{000} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

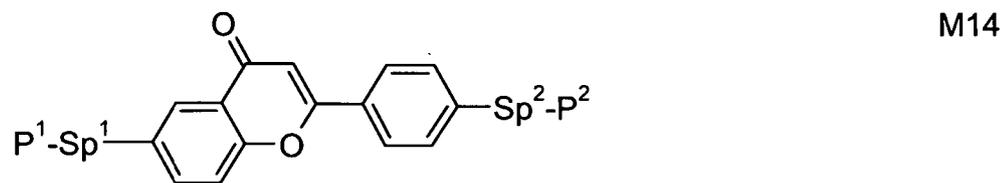
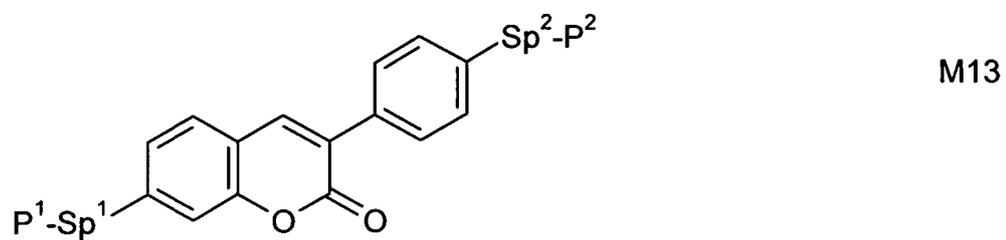
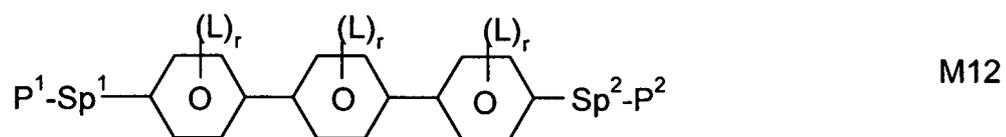
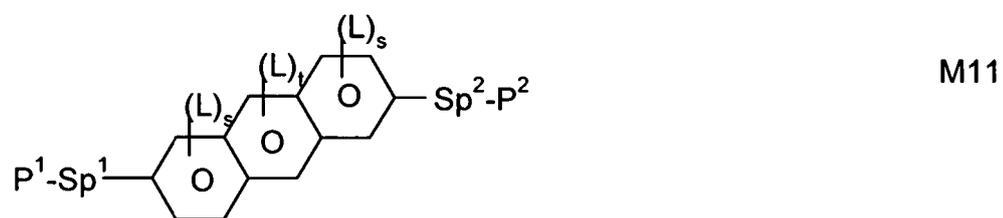
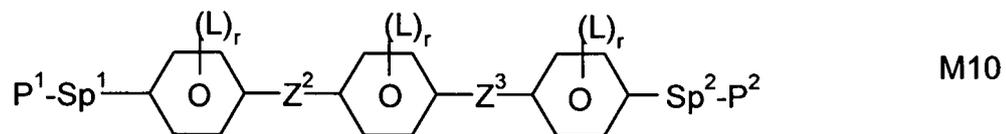
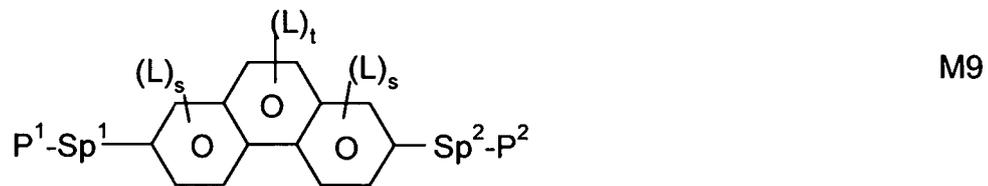
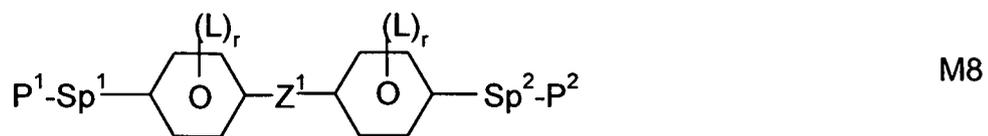
[0085] Besonders bevorzugte Gruppen $-Sp^n-X^n-$ sind $-(CH_2)_{p1}-$, $-(CH_2)_{p1}-O-$, $-(CH_2)_{p1}-O-CO-$, $-(CH_2)_{p1}-O-CO-O-$, worin $p1$ und $q1$ die oben angegebene Bedeutung haben.

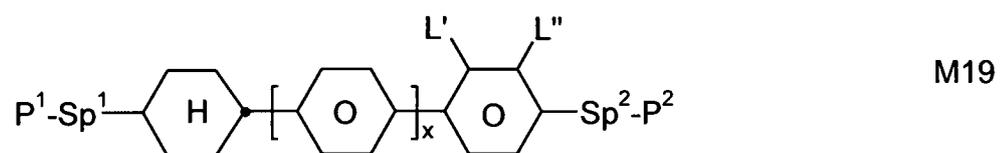
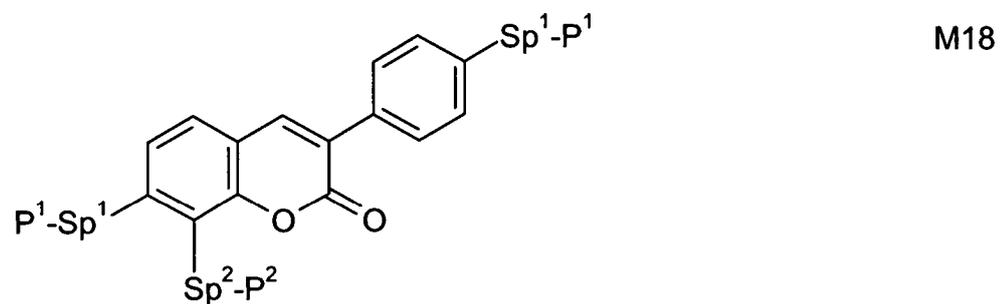
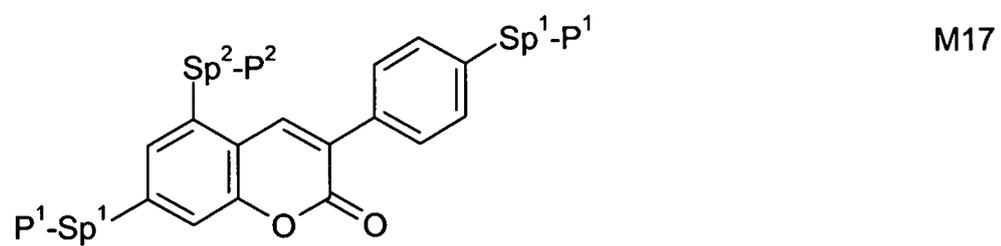
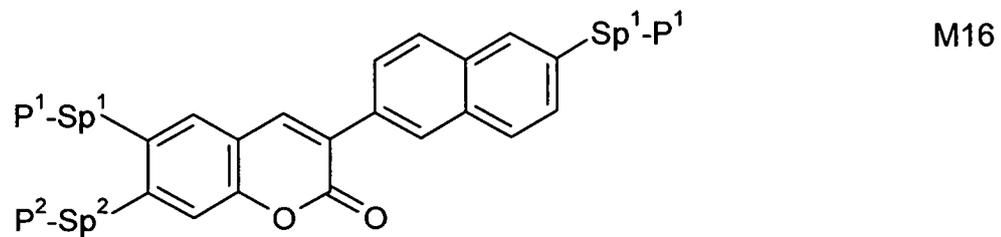
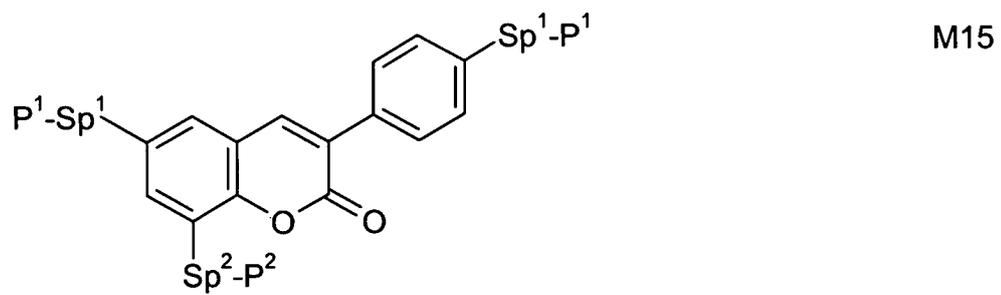
[0086] Besonders bevorzugte Gruppen Sp^n sind beispielsweise jeweils geradkettiges Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylenthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

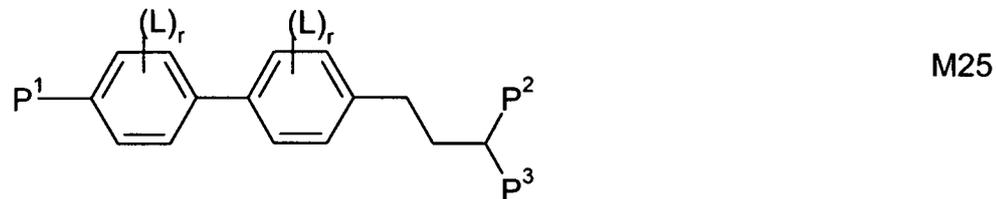
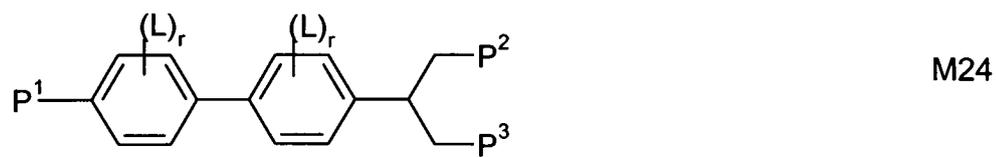
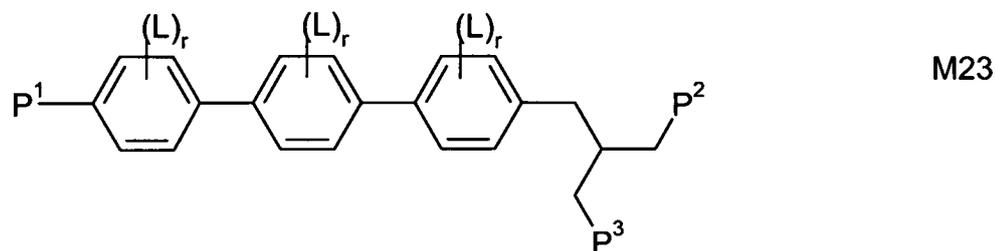
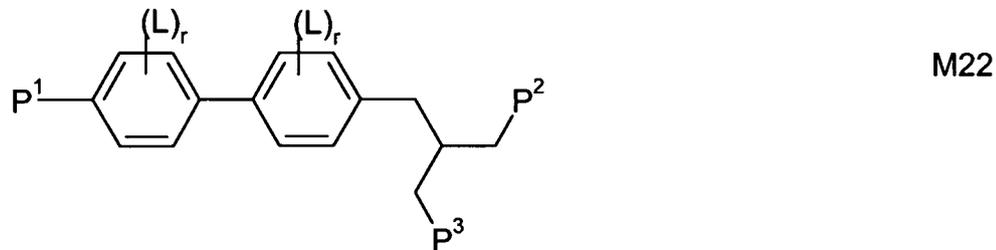
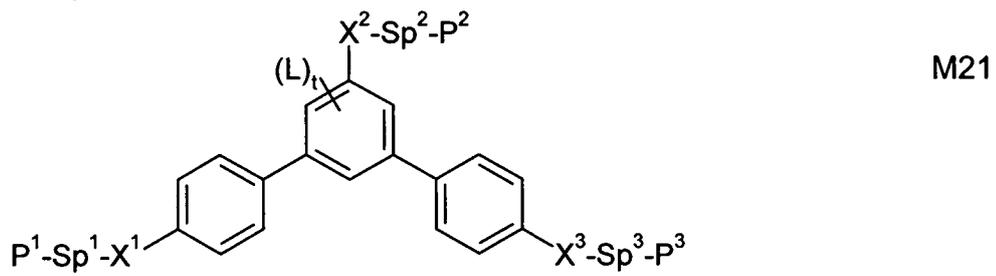
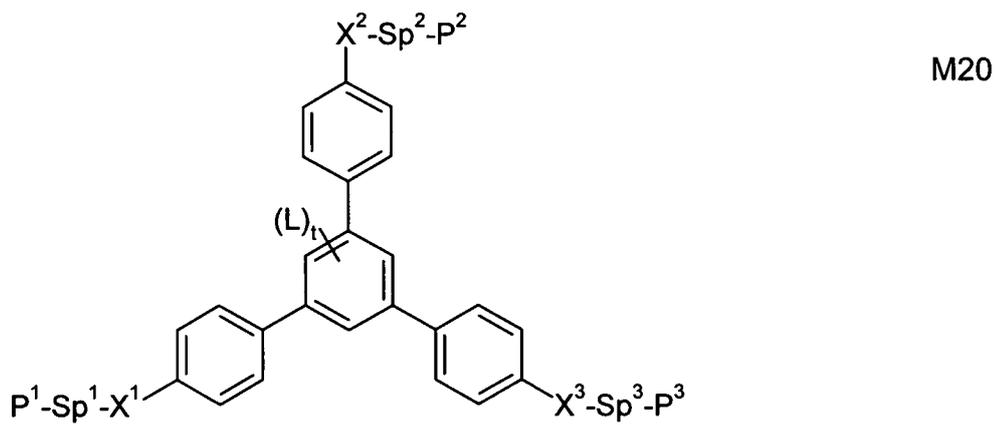
[0087] Die Substanzen der Formel M enthalten keine Ankergruppe, also z. B. keine Gruppe $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-NHR^{11}$, $-C(O)OH$ und $-CHO$ Reste.

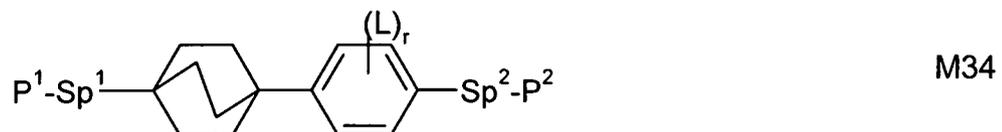
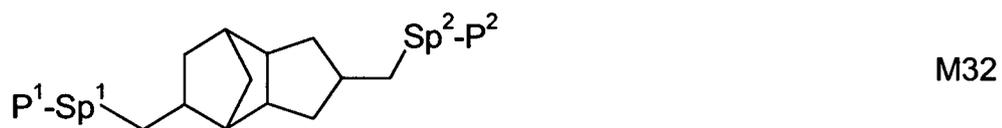
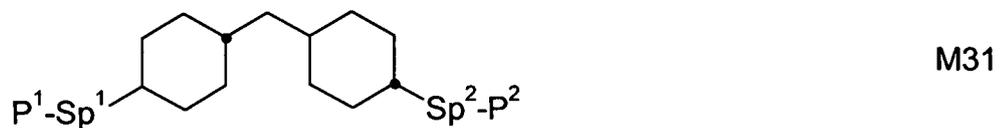
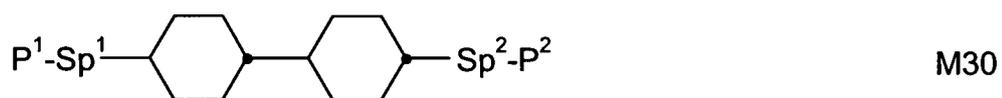
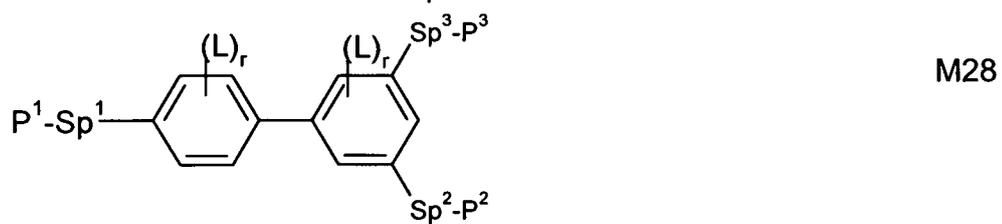
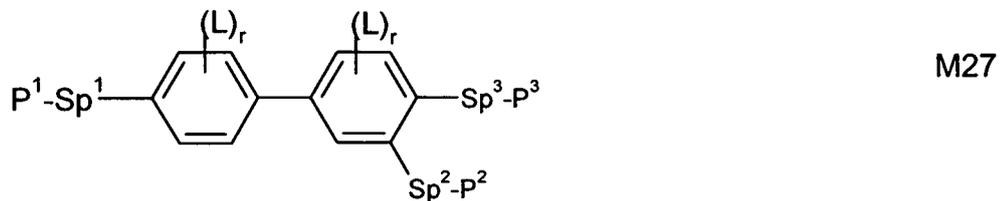
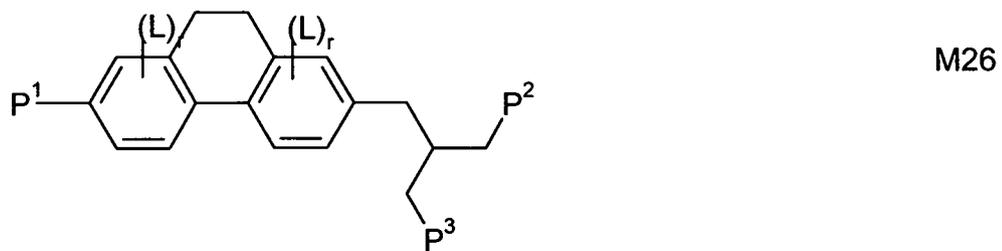
[0088] Geeignete und bevorzugte (Co-)Monomere für die Verwendung in erfindungsgemäßen Anzeigen sind beispielsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln:

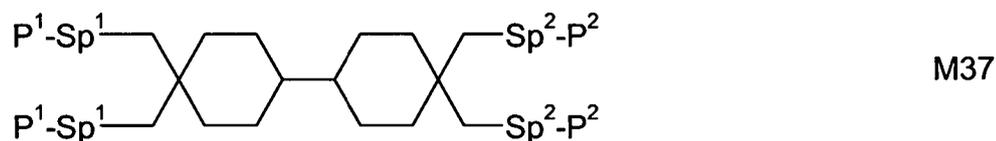
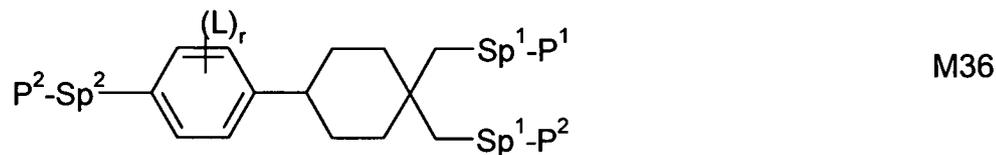
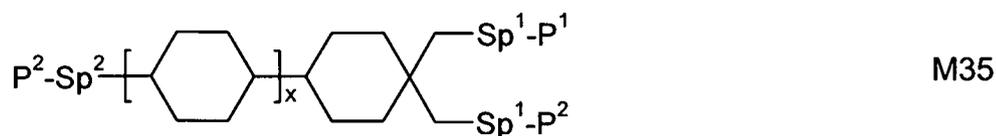












worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

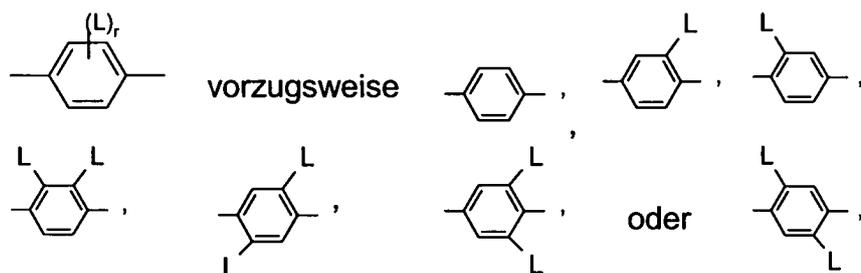
P¹, P² und P³ jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe, vorzugsweise mit einer der vor- und nachstehend für P angegebenen Bedeutungen, besonders bevorzugt eine Acrylat-, Methacrylat-, Fluoracrylat-, Oxetan-, Vinyloxy- oder Epoxygruppe,

Sp¹, Sp² und Sp³ jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder eine Abstandsgruppe, vorzugsweise mit einer der vor- und nachstehend für Formel M angegebenen Bedeutungen, und besonders bevorzugt -(CH₂)_{p1}-, -(CH₂)_{p1}-O-, -(CH₂)_{p1}-CO-O- oder -(CH₂)_{p1}-O-CO-O-, worin p1 eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, und wobei in den letztgenannten Gruppen die Anbindung zum benachbarten Ring über das O-Atom erfolgt,

wobei auch einer oder mehrere der Reste P¹-Sp¹-, P²-Sp²- und P³-Sp³- einen Rest R^{aa} bedeuten können, mit der Maßgabe dass mindestens einer der vorhandenen Reste P¹-Sp¹-, P²-Sp²- und P³-Sp³- nicht R^{aa} bedeutet,

R^{aa} H, F, Cl, CN oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $C(R^0)=C(R^{00})$ -, $-C\equiv C$ -, $-O$ -, $-S$ -, $-CO$ -, $-CO-O$ -, $-O-CO$ -, $-O-CO-O$ - so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CN oder P^1-Sp^1 - ersetzt sein können, bevorzugt geradkettiges oder verzweigtes, optional ein- oder mehrfach fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, oder Alkylcarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen (wobei die Alkenyl- und Alkynylreste mindestens zwei und die verzweigten Reste mindestens drei C-Atome aufweisen), wobei $-OH$ -, $-NH_2$ -, $-SH$ -, $-NHR$ -, $-C(O)OH$ und $-CHO$ in der Gruppe R^{aa} nicht enthalten sind, R^0 , R^{00} jeweils unabhängig voneinander und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, R^y und R^z jeweils unabhängig voneinander H, F, CH_3 oder CF_3 , X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O$ -, $O-CO$ - oder eine Einfachbindung, Z^1 $-O$ -, $-CO$ -, $-C(R^yR^z)$ -, oder $-CF_2CF_2$ -, Z^2 und Z^3 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O$ -, $-O-CO$ -, $-CH_2O$ -, $-OCH_2$ -, $-CF_2O$ -, $-OCF_2$ -, oder $-(CH_2)_n$ -, wobei n 2, 3 oder 4 ist, L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF_5 oder geradkettiges oder verzweigtes, optional ein- oder mehrfach fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise F, L' und L" jeweils unabhängig voneinander H, F oder Cl, r 0, 1, 2, 3 oder 4, s 0, 1, 2 oder 3, t 0, 1 oder 2, x 0 oder 1.

[0089] In den Verbindungen der Formeln M1 bis M42 bedeutet die Ringgruppe



worin L, bei jedem Auftreten gleich oder verschieden, eine der vorstehenden Bedeutungen hat und vorzugsweise F, Cl, CN, NO_2 , CH_3 , C_2H_5 , $C(CH_3)_3$, $CH(CH_3)_2$, $CH_2CH(CH_3)C_2H_5$, OCH_3 , OC_2H_5 , $COCH_3$, COC_2H_5 , $COOCH_3$, $COOC_2H_5$, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$, OC_2F_5 oder $P-Sp$ -, besonders bevorzugt F, Cl, CN, CH_3 , C_2H_5 , OCH_3 , $COCH_3$, OCF_3 oder $P-Sp$ -, ganz besonders bevorzugt F, Cl, CH_3 , OCH_3 , $COCH_3$ oder OCF_3 , insbesondere F oder CH_3 bedeutet.

[0090] Vorzugsweise umfasst das FK-Medium oder die polymerisierbare Komponente eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln M1–M28, besonders bevorzugt der Formeln M2–M15, ganz besonders bevorzugt der Formeln M2, M3, M9, M14 und M15. Vorzugsweise umfasst das FK-Medium oder die polymerisierbare Komponente keine Verbindungen der Formel M10, worin Z^2 und Z^3 $-(CO)O$ - oder $O(CO)$ - bedeuten.

[0091] Zur Herstellung von PSA-Anzeigen werden die polymerisierbaren Verbindungen im FK-Medium zwischen den Substraten der FK-Anzeige, optional unter Anlegen einer Spannung, durch in-situ-Polymerisation polymerisiert oder vernetzt (falls eine polymerisierbare Verbindung zwei oder mehr polymerisierbare Gruppen enthält). Die Polymerisation kann in einem Schritt durchgeführt werden. Es ist auch möglich, zunächst in einem ersten Schritt die Polymerisation unter Anlegen einer Spannung durchzuführen, um einen pretilt-Winkel zu erzeugen, und anschließend in einem zweiten Polymerisationsschritt ohne anliegende Spannung die im ersten Schritt nicht abreagierten Verbindungen zu polymerisieren bzw. zu vernetzen ("end curing").

[0092] Geeignete und bevorzugte Polymerisationsmethoden sind beispielsweise die thermische oder Photopolymerisation, vorzugsweise Photopolymerisation, insbesondere UV-Photopolymerisation. Dabei können gegebenenfalls auch ein oder mehrere Initiatoren zugesetzt werden. Geeignete Bedingungen für die Polymerisation, sowie geeignete Arten und Mengen der Initiatoren, sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Für die radikalische Polymerisation eignen sich zum Beispiel die kommerziell erhältlichen Photo-

initiatoren Irgacure651[®], Irgacure184[®], Irgacure907[®], Irgacure369[®], oder Darocure1173[®] (Ciba AG). Falls ein Initiator eingesetzt wird, beträgt dessen Anteil vorzugsweise 0,001 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,001 bis 1 Gew.-%.

[0093] Die polymerisierbare Komponente oder das FK-Medium können auch einen oder mehrere Stabilisatoren enthalten, um eine unerwünschte spontane Polymerisation der RMs, beispielsweise während der Lagerung oder des Transports, zu verhindern. Geeignete Arten und Mengen der Stabilisatoren sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. Besonders geeignet sind zum Beispiel die kommerziell erhältlichen Stabilisatoren der Serie Irganox[®] (Ciba AG), wie beispielsweise Irganox[®] 1076. Falls Stabilisatoren eingesetzt werden, beträgt deren Anteil, bezogen auf die Gesamtmenge der RMs beziehungsweise der polymerisierbaren Komponente, vorzugsweise 10–10000 ppm, besonders bevorzugt 50–500 ppm.

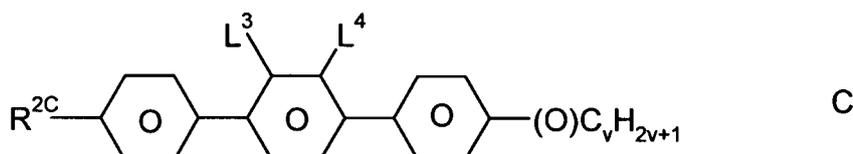
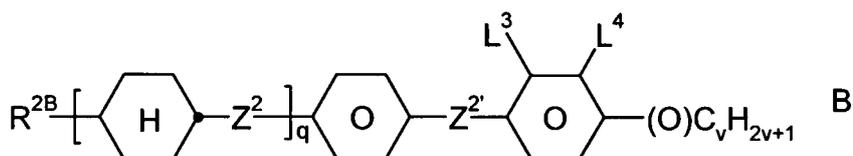
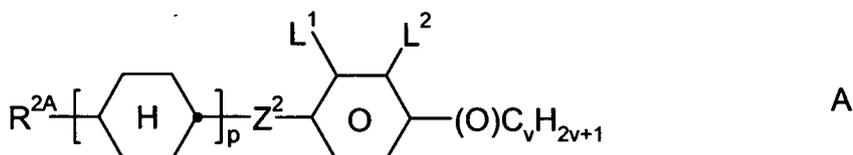
[0094] Die FK-Medien zur Verwendung in den erfindungsgemäßen FK-Anzeigen enthalten, neben den oben beschriebenen Selbstorientierungsadditiven und den optionalen polymerisierbaren Verbindungen (M) eine FK-Mischung ("Host-Mischung") enthaltend eine oder mehr, vorzugsweise zwei oder mehr niedermolekulare (d. h. monomere bzw. unpolymerisierte) Verbindungen. Letztere sind stabil bzw. unreaktiv gegenüber einer Polymerisationsreaktion unter den zur Polymerisation der polymerisierbaren Verbindungen verwendeten Bedingungen. Prinzipiell eignet sich als Host-Mischung jede zur Verwendung in herkömmlichen VA- und VA-IPS-Anzeigen geeignete dielektrisch negative bzw. positive FK-Mischung. Der Anteil der Host-Mischung beträgt für Flüssigkristallanzeigen in der Regel 95 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 97 Gew.-% oder mehr.

[0095] Geeignete FK-Mischungen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben. FK-Medien für VA-Anzeigen mit negativer dielektrischer Anisotropie sind z. B. in EP 1 378 557 A1 oder WO 2013/004372 beschrieben.

[0096] Geeignete FK-Mischungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, die sich für LCDs und speziell für IPS-Anzeigen eignen, sind z. B. aus JP 07-181 439 (A), EP 0 667 555, EP 0 673 986, DE 195 09 410, DE 195 28 106, DE 195 28 107, WO 96/23 851 und WO 96/28 521 bekannt.

[0097] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium mit negativer dielektrischer Anisotropie angeführt:

FK-Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln A, B und C enthält,



worin

R^{2A}, R^{2B} und R^{2C} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest mit bis zu 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, , -C≡C-, -CF₂O-, -OCF₂-, -OC-O- oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

L¹⁻⁴ jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CF₃ oder CHF₂,

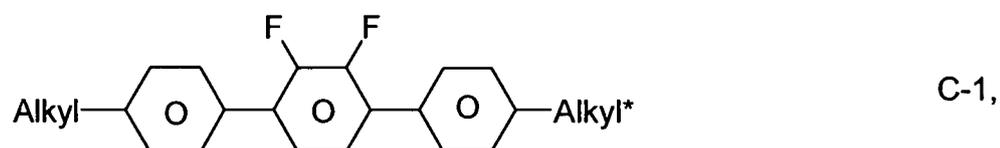
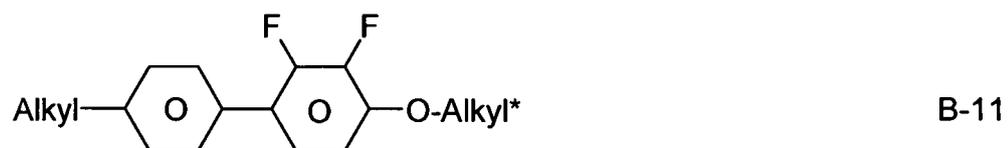
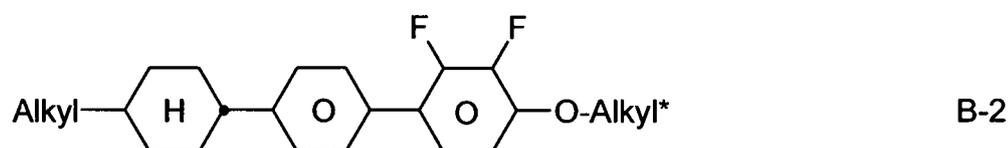
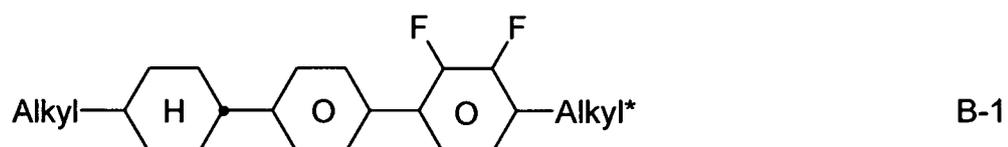
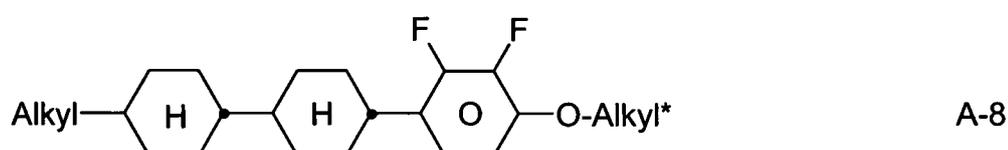
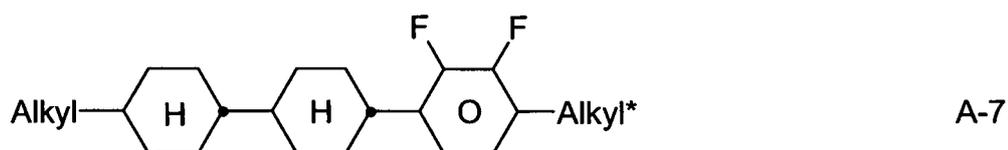
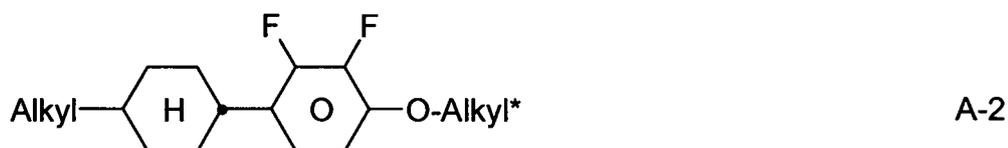
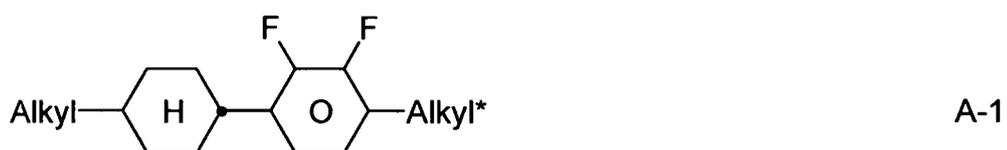
Z^2 und $Z^{2'}$ jeweils unabhängig voneinander Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{C}_2\text{F}_4-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$,
 p 1 oder 2, bevorzugt 1,
 q 0 oder 1, und
 v 1 bis 6
 bedeuten.

[0098] In den Verbindungen der Formeln A und B können Z^2 gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben. In den Verbindungen der Formel B können Z^2 und $Z^{2'}$ gleiche oder verschiedene Bedeutungen aufweisen. In den Verbindungen der Formeln A, B und C bedeuten R^{2A} , R^{2B} und R^{2C} jeweils vorzugsweise Alkyl mit 1-6 C-Atomen, insbesondere CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$.

[0099] In den Verbindungen der Formeln A und B bedeuten L^1 , L^2 , L^3 und L^4 vorzugsweise $L^1 = L^2 = \text{F}$ und $L^3 = L^4 = \text{F}$, ferner $L^1 = \text{F}$ und $L^2 = \text{Cl}$, $L^1 = \text{Cl}$ und $L^2 = \text{F}$, $L^3 = \text{F}$ und $L^4 = \text{Cl}$, $L^3 = \text{Cl}$ und $L^4 = \text{F}$. Z^2 und $Z^{2'}$ bedeuten in den Formeln A und B vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, ferner eine $-\text{C}_2\text{H}_4-$ -Brücke.

[0100] Sofern in der Formel B $Z^2 = -\text{C}_2\text{H}_4-$ ist, ist $Z^{2'}$ vorzugsweise eine Einfachbindung bzw. falls $Z^{2'} = -\text{C}_2\text{H}_4-$ bedeutet, ist Z^2 vorzugsweise eine Einfachbindung. In den Verbindungen der Formeln A und B bedeutet $(\text{O})\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$ vorzugsweise $\text{OC}_v\text{H}_{2v+1}$, ferner $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$. In den Verbindungen der Formel C bedeutet $(\text{O})\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$ vorzugsweise $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}$. In den Verbindungen der Formel C bedeuten L^3 und L^4 vorzugsweise jeweils F.

[0101] Bevorzugte Verbindungen der Formeln A, B und C sind beispielsweise:



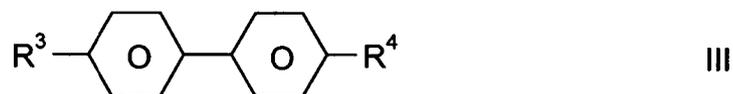
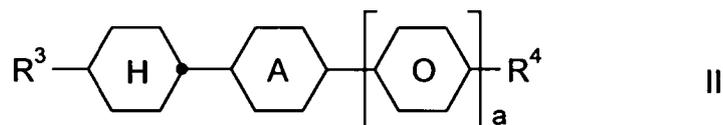
worin Alkyl und Alkyl* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 1-6 C-Atomen bedeuten.

[0102] Das FK-Medium weist vorzugsweise ein $\Delta\epsilon$ von $-1,5$ bis $-8,0$, insbesondere von $-2,5$ bis $-6,0$ auf.

[0103] Die Werte der Doppelbrechung Δn in der Flüssigkristallmischung liegen in der Regel zwischen $0,07$ und $0,16$, vorzugsweise zwischen $0,08$ und $0,12$. Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20°C vor der Polymerisation ist vorzugsweise ≤ 165 mPa·s, insbesondere ≤ 140 mPa·s.

[0104] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium mit negativer oder positiver dielektrischer Anisotropie angeführt:

LC-Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel II und/oder III enthält:



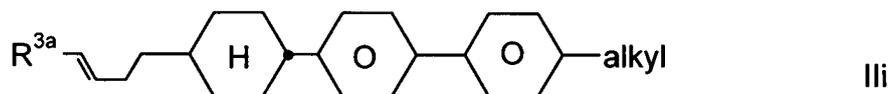
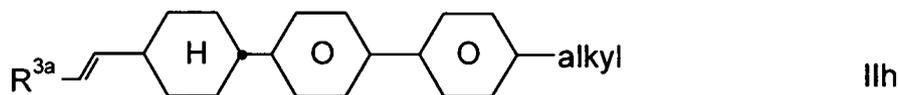
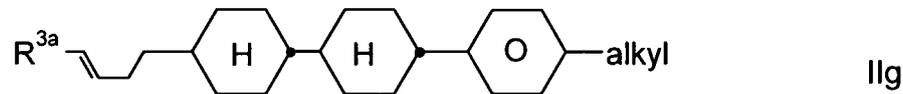
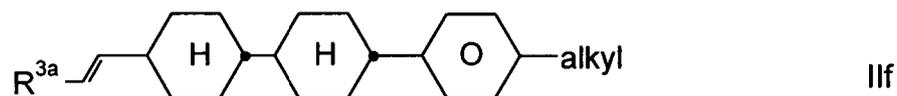
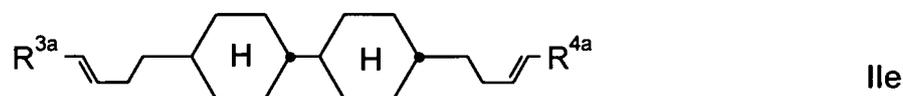
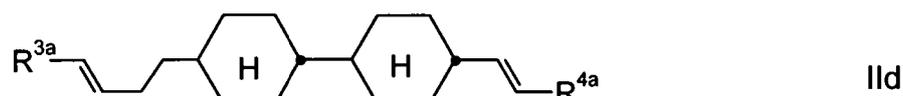
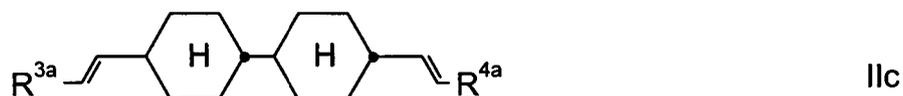
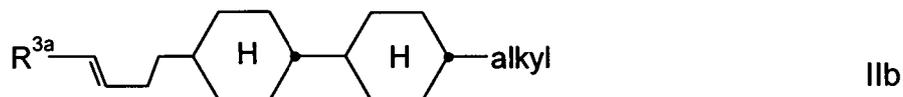
worin

Ring A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen bedeutet,

a 0 oder 1 ist,
 R^3 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 9 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 9 C-Atomen bedeutet, vorzugsweise Alkenyl mit 2 bis 9 C-Atomen, und

R^4 jeweils unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder halogenierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-(\text{CO})-$, $-\text{O}(\text{CO})-$ oder $-(\text{CO})\text{O}-$ so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 9 C-Atomen bedeutet.

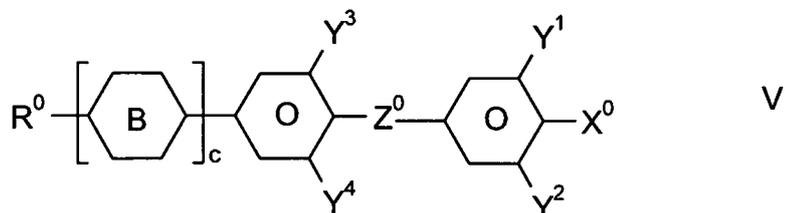
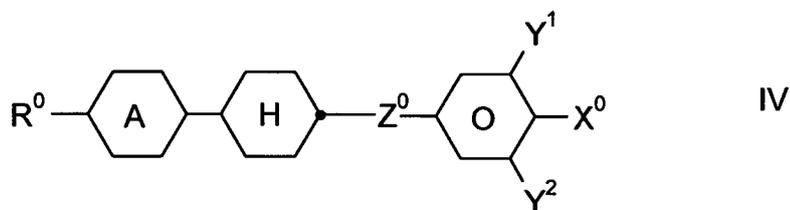
[0105] Die Verbindungen der Formel II sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus folgenden Formeln:



worin R^{3a} und R^{4a} jeweils unabhängig voneinander H, CH_3 , C_2H_5 oder C_3H_7 bedeuten, und "alkyl" eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 8, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 C-Atomen bedeutet. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa und IIIf, insbesondere solche, worin R^{3a} H oder CH_3 , vorzugsweise H, bedeutet, und Verbindungen der Formel IIc, insbesondere solche, worin R^{3a} und R^{4a} H, CH_3 oder C_2H_5 bedeuten.

[0106] Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen für das erfindungsgemäße flüssigkristalline Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie angeführt:

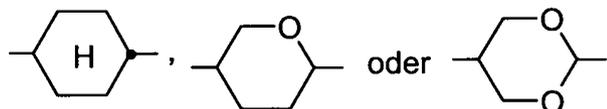
Das FK-Medium enthält bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V:



worin

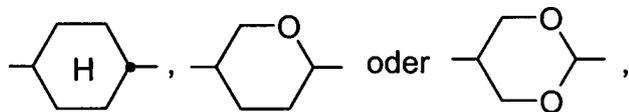
R^0 Alkyl- or Alkoxyrest mit 1 to 15 C Atomen, worin optional zusätzlich eine oder mehrere CH_2 Gruppen in diesen Resten, unabhängig voneinander, durch $-C\equiv C-$, $-CF_2O-$, $-CH=CH-$, $-\diamond-$, $-\diamond\diamond-$, $-O-$, $-(CO)O-$ or $-O(CO)-$ so substituiert sind, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und in denen zusätzlich ein oder mehrere H-Atome optional durch Halogenen ersetzt sein können,

Ring A



Ring B

unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, optional substituiert durch ein oder zwei F oder Cl,

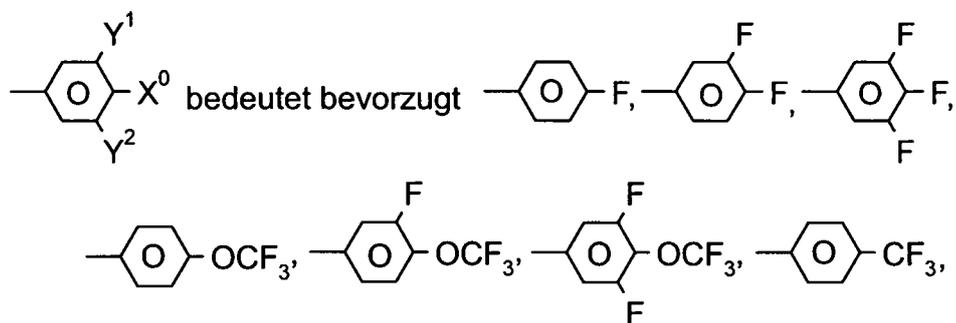


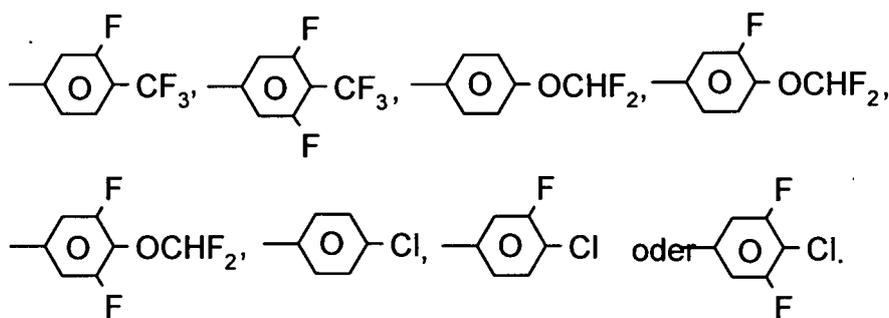
X^0 F, Cl, CN, SF_5 , SCN, NCS, eine halogenierte Alkylgruppe, eine halogenierte Alkenylgruppe, eine halogenierte Alkoxygruppe oder eine halogenierte Alkenyloxygruppe, jeweils mit bis zu 6 C-Atomen,

Y^{1-4} jeweils unabhängig voneinander H or F,

Z^0 $-CF_2O-$, $-(CO)O-$ oder eine Einfachgruppe, und

c 0, 1 oder 2, bevorzugt 1 oder 2.

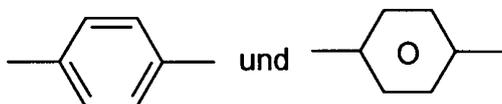




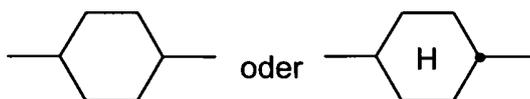
[0107] R⁰ bedeutet bevorzugt geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen; X⁰ bedeutet bevorzugt F, OCF₃, Cl oder CF₃, insbesondere F.

[0108] Die nematische Phase des dielektrisch negativen oder positiven FK-Mediums gemäß der Erfindung hat bevorzugt eine nematische Phasen in einem Temperaturbereich von 10°C oder weniger bis 60°C oder mehr, besonders bevorzugt von 0 oder weniger bis 70°C oder mehr.

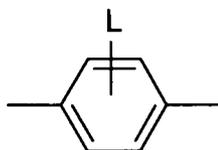
[0109] Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sind die beiden Formeln für substituierte Benzolringe



gleichbedeutend. 1,4-substituiertes Cyclohexan wird durch



wiedergegeben, welches vorzugsweise 1,4-trans-konfiguriert ist. Ein durch die Gruppe L substituierter Phenylring der Formel



ist an genau einer beliebigen Stelle durch eine Gruppe L substituiert.

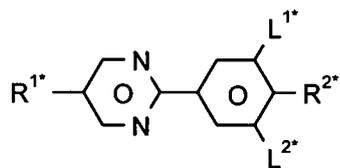
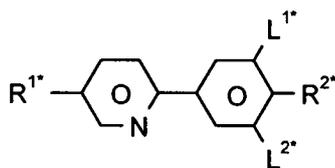
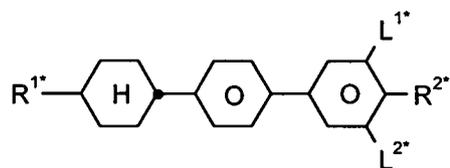
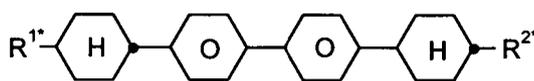
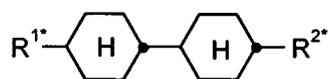
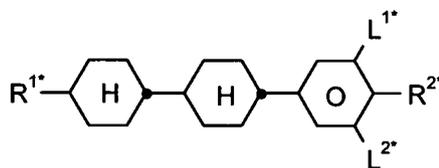
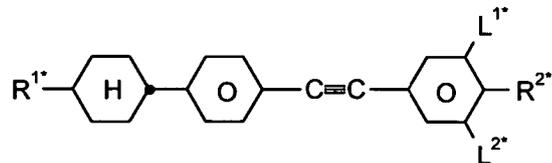
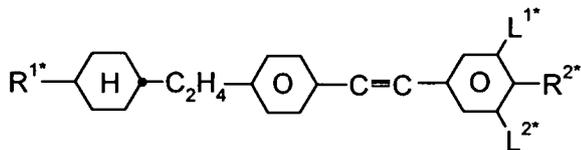
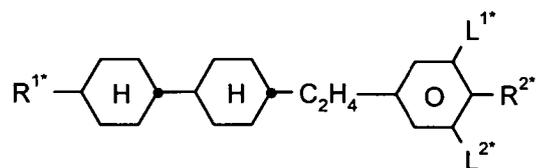
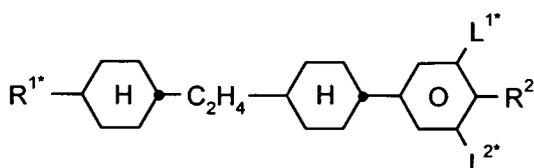
[0110] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Akronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n, m, z und k sind ganze Zahlen und bedeuten vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Akronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Akronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*}, R^{2*}, L^{1*} und L^{2*}:

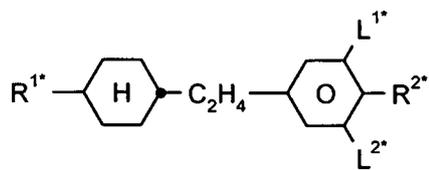
Code für R ^{1*} , R ^{2*} , L ^{1*} , L ^{2*} , L ^{3*}	R ^{1*}	R ^{2*}	L ^{1*}	L ^{2*}
nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H
nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	F	H

nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	F	H
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H
nV-Vm	C_nH_{2n+1} -CH=CH	-CH=CH-C _m H _{2m+1}	H	H

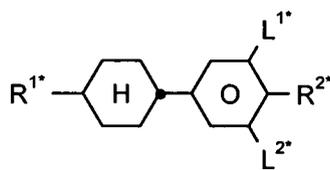
[0111] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A

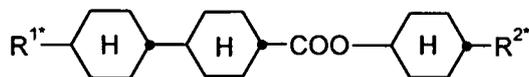
**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP**



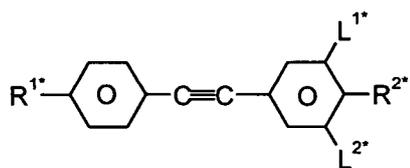
EPCH



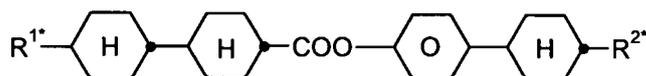
PCH



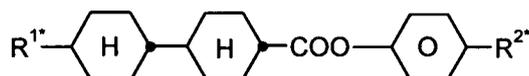
CH



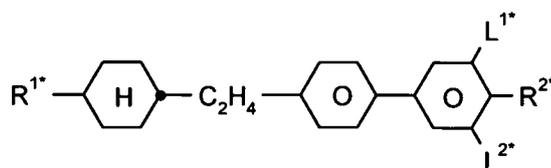
PTP



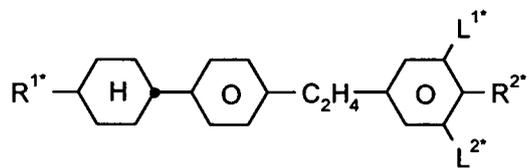
CCPC



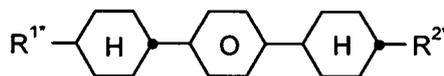
CP



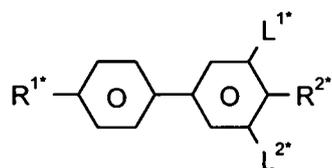
BECH



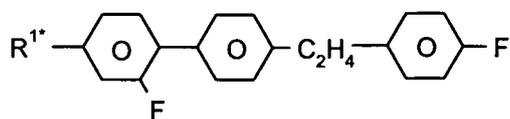
EBCH



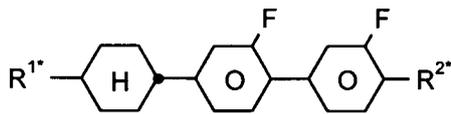
CPC



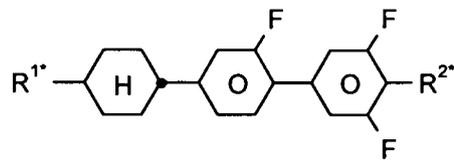
B



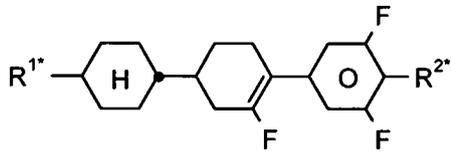
FET-nF



CGG



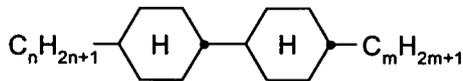
CGU



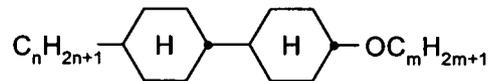
CFU

Tabelle B

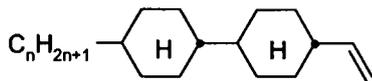
[0112] n, m, z bedeuten unabhängig voneinander vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5 oder 6.



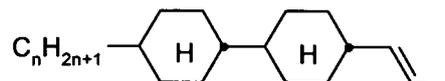
CCH-nm



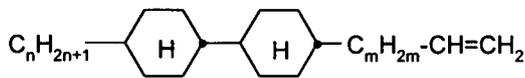
CCH-nOm



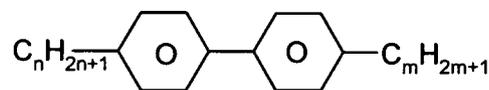
CC-n-V



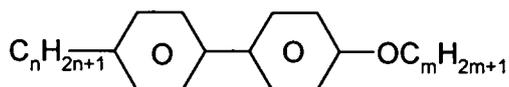
CC-n-V1



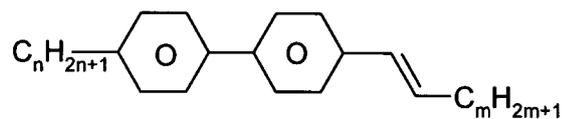
CC-n-mV



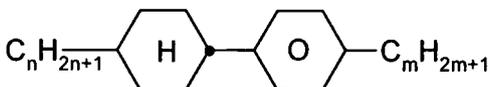
PP-n-m



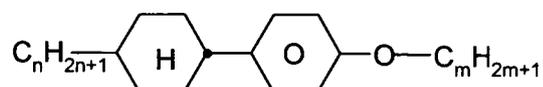
PP-n-Om



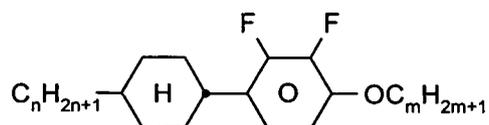
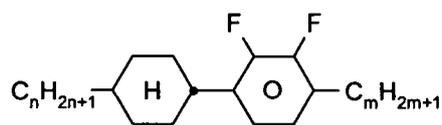
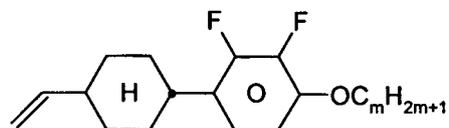
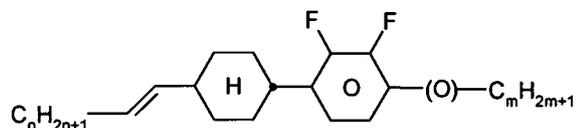
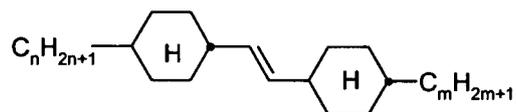
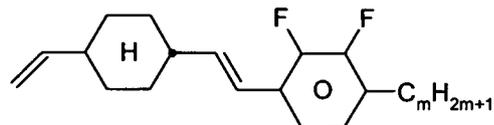
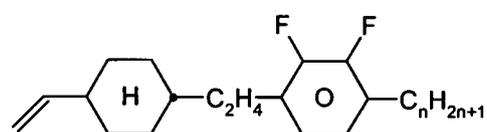
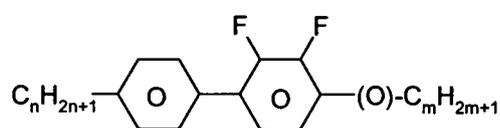
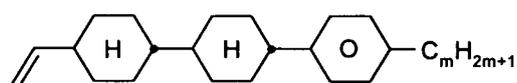
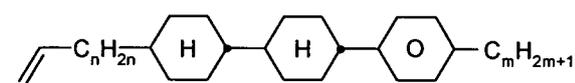
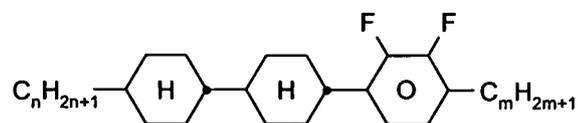
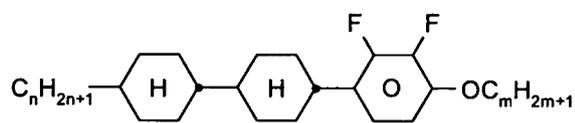
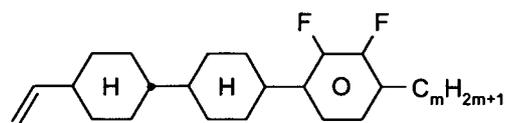
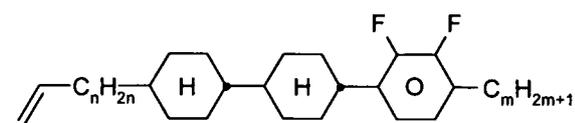
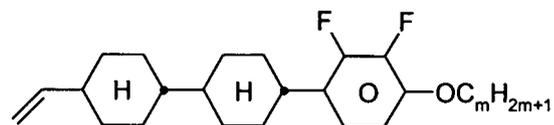
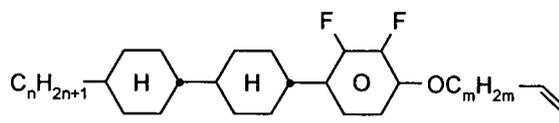
PP-n-Vm

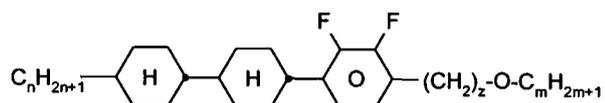
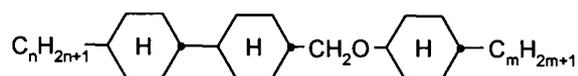
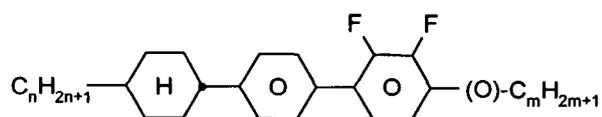
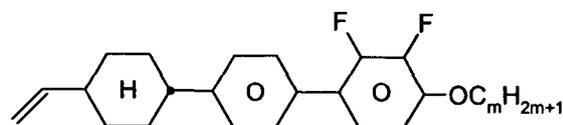
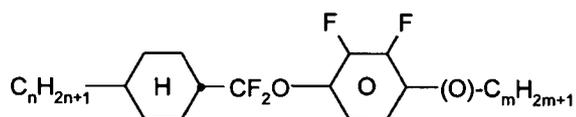
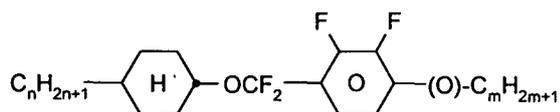
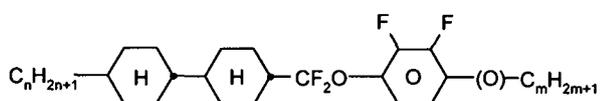
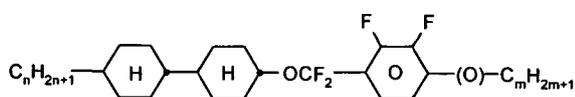
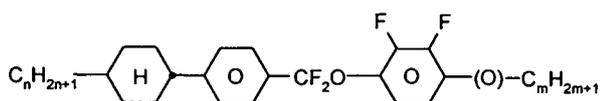
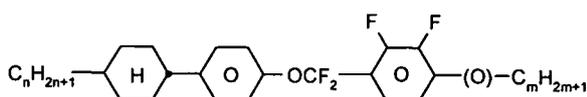
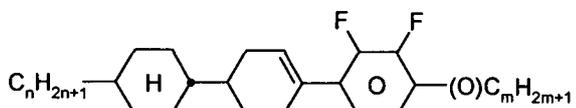
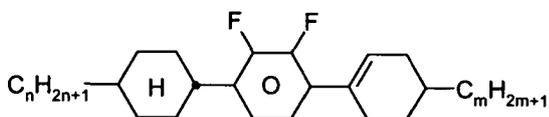
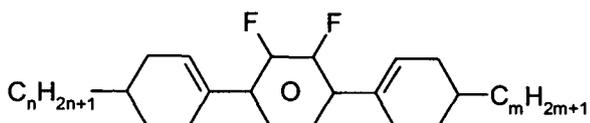
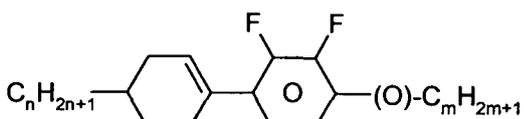
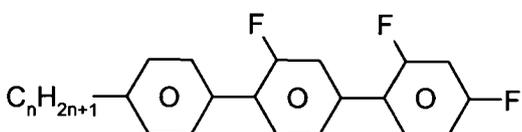
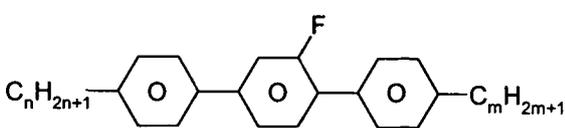


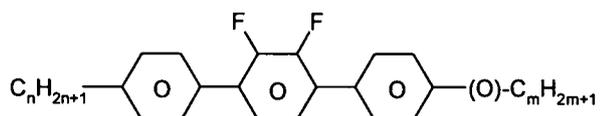
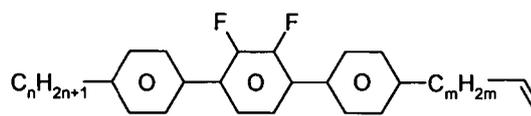
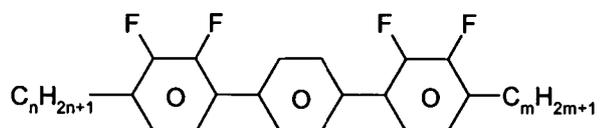
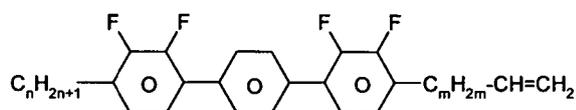
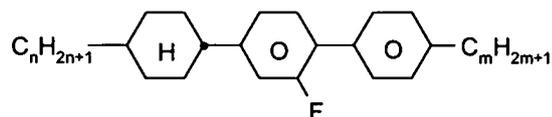
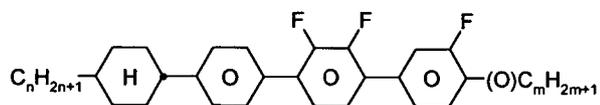
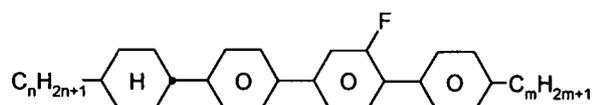
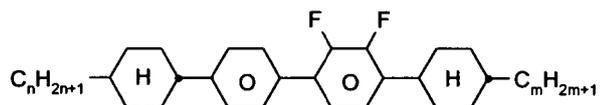
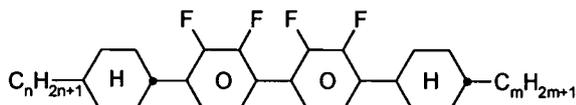
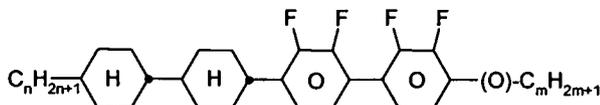
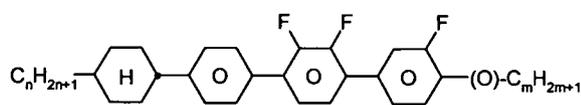
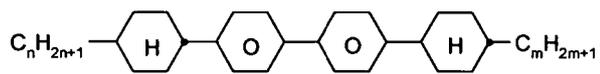
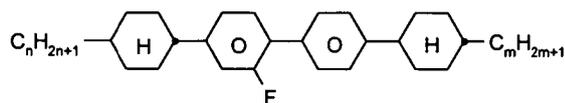
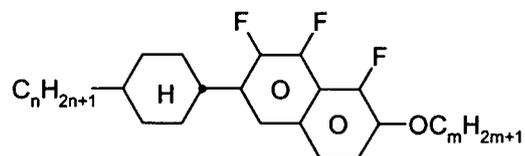
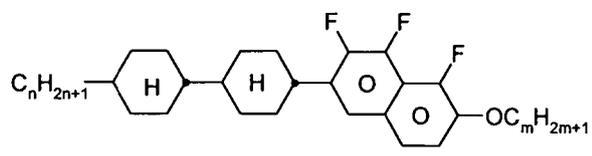
PCH-nm

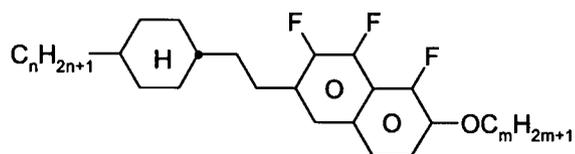


PCH-nOm

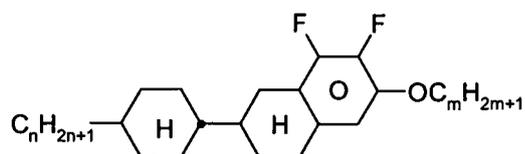
**CY-n-Om****CY-n-m****CY-V-Om****CY-n-V-(O)m****CVC-n-m****CVY-V-m****CEY-V-m****PY-n-(O)m****CCP-V-m****CCP-Vn-m****CCY-n-m****CCY-n-Om****CCY-V-m****CCY-Vn-m****CCY-V-Om****CCY-n-OmV**

**CCY-n-zOm****CCOC-n-m****CPY-n-(O)m****CPY-V-Om****CQY-n-(O)m****CQIY-n-(O)m****CCQY-n-(O)m****CCQIY-n-(O)m****CPQY-n-(O)m****CPQIY-n-Om****CLY-n-(O)m****CYLI-n-m****LYLI-n-m****LY-n-(O)m****PGIGI-n-F****PGP-n-m**

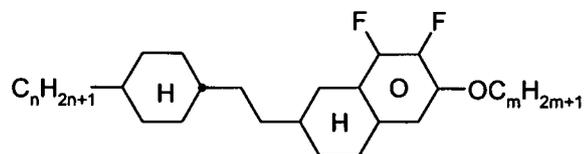
**PYP-n-(O)m****PYP-n-mV****YPY-n-m****YPY-n-mV****BCH-nm****BCH-nmF****CPYP-n-(O)m****CPGP-n-m****CPYC-n-m****CYYC-n-m****CCYY-n-m****CPYG-n-(O)m****CBC-nm****CBC-nmF****CNap-n-Om****CCNap-n-Om**



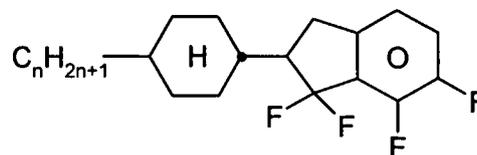
CENap-n-Om



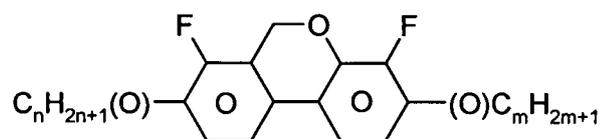
CTNap-n-Om



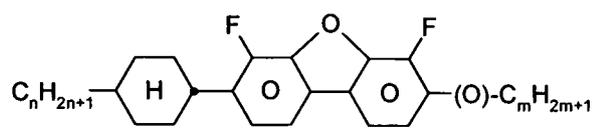
CETNap-n-Om



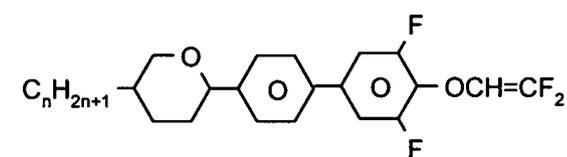
CK-n-F



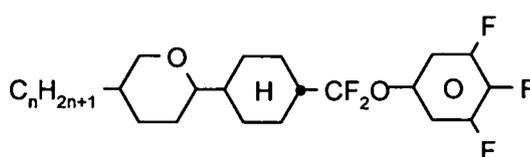
DFDBC-n(O)-(O)m



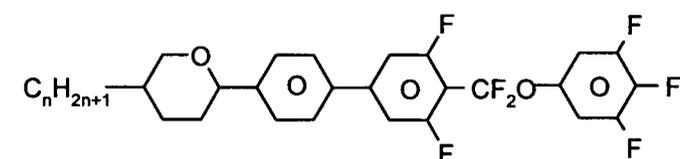
C-DFDBF-n(O)m



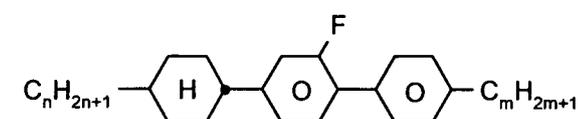
APU-n-OXF



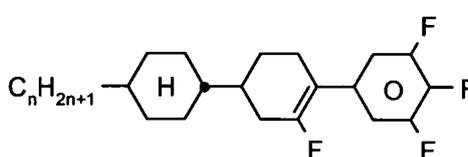
ACQU-n-F



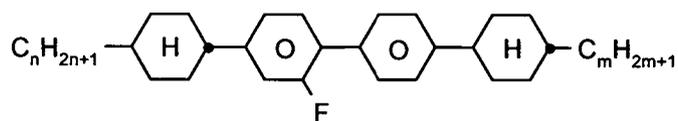
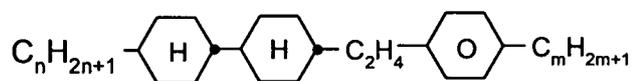
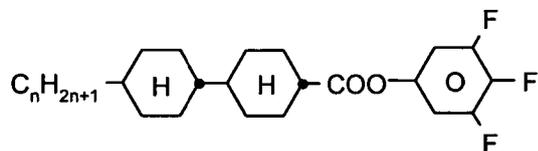
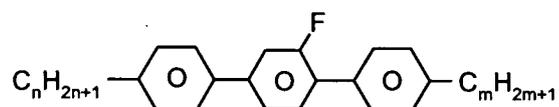
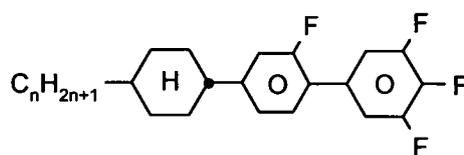
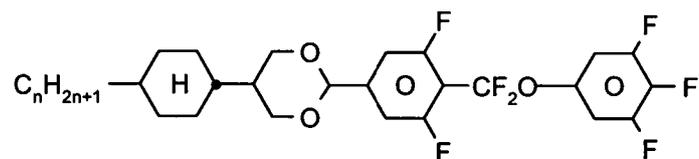
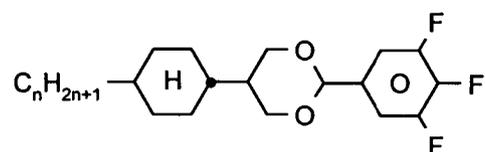
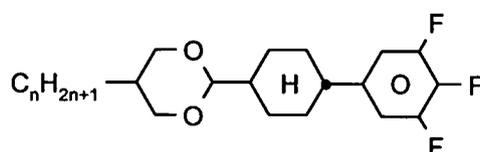
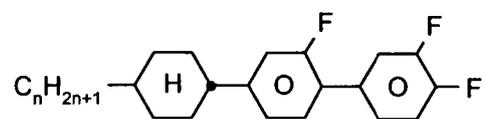
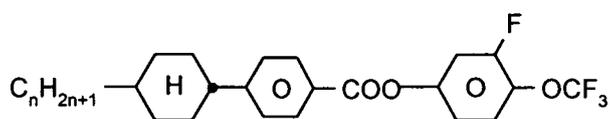
APUQU-n-F

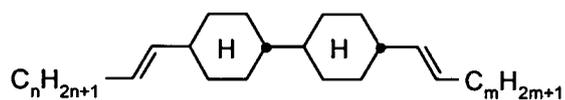


BCH-n.Fm

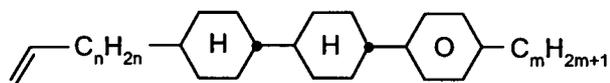


CFU-n-F

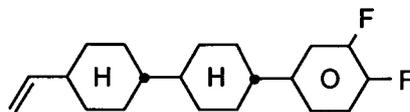
**CBC-nmF****ECCP-nm****CCZU-n-F****PGP-n-m****CGU-n-F****CDUQU-n-F****CDU-n-F****DCU-n-F****CGG-n-F****CPZG-n-OT**



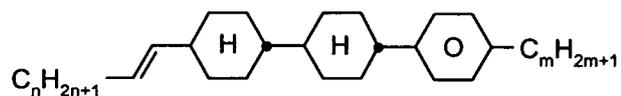
CC-nV-Vm



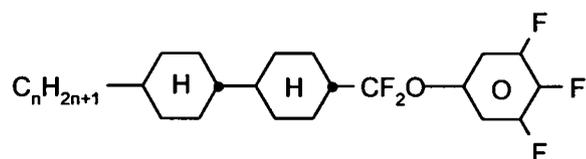
CCP-Vn-m



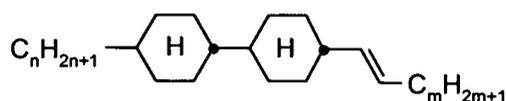
CCG-V-F



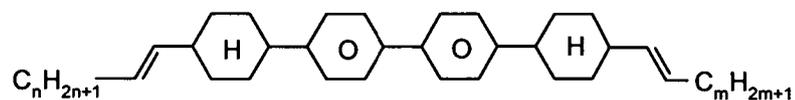
CCP-nV-m



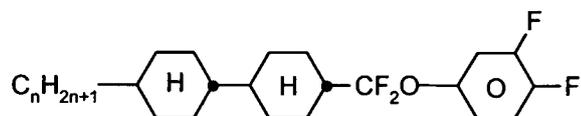
CCQU-n-F



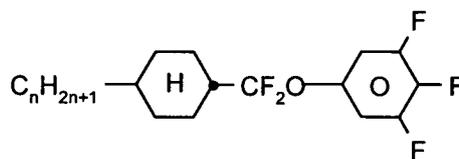
CC-n-Vm



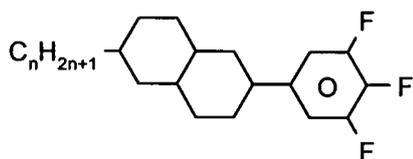
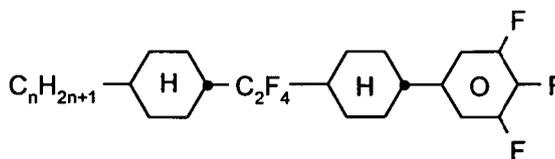
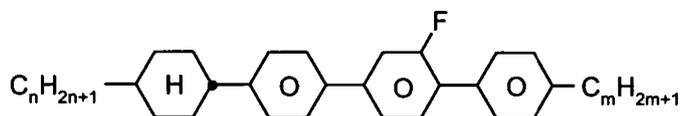
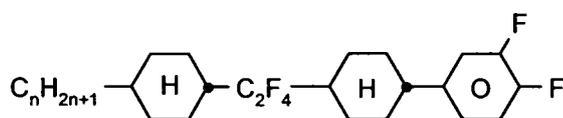
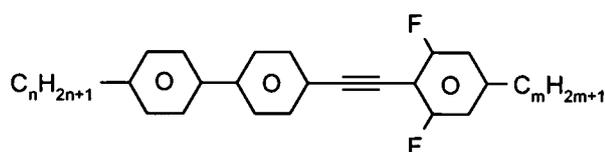
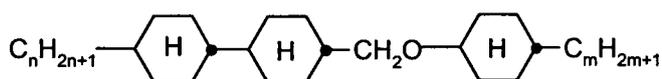
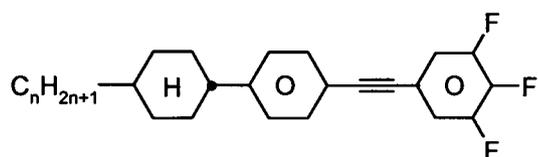
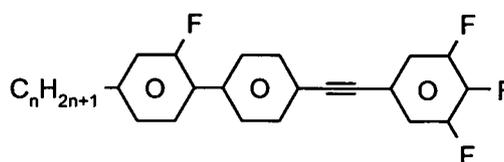
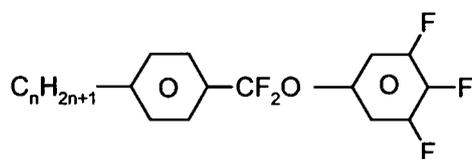
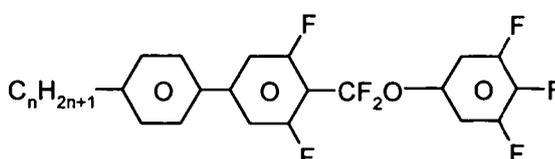
CPPC-nV-Vm

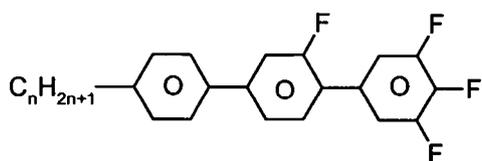
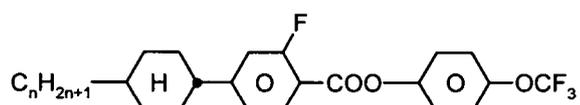
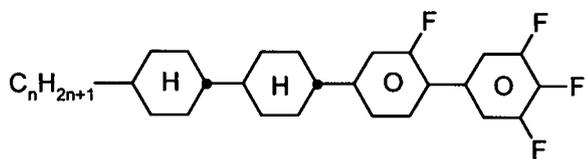
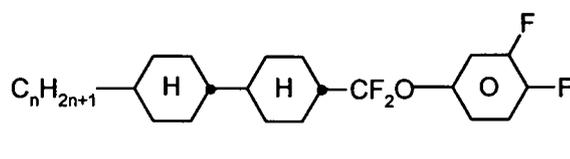
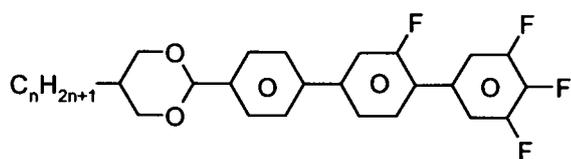
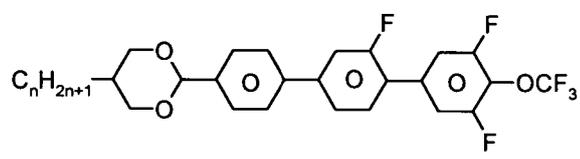
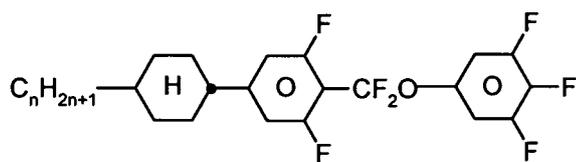
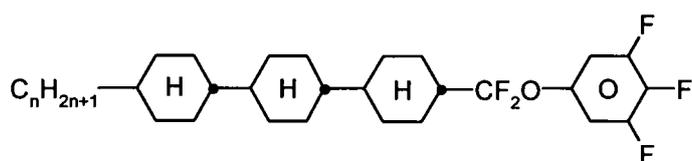
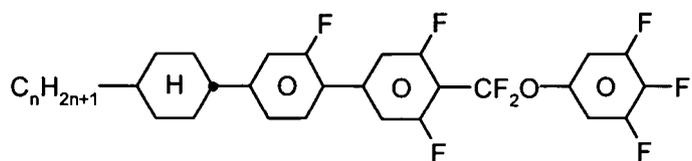


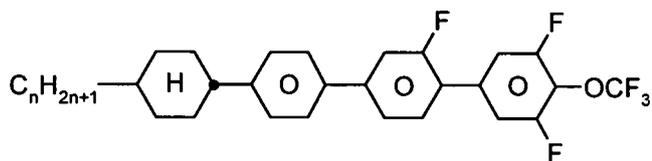
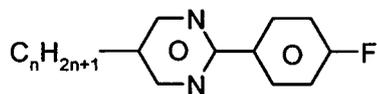
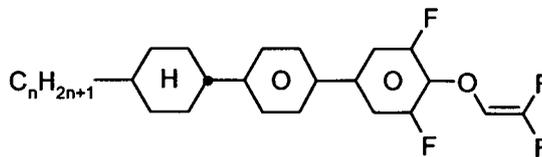
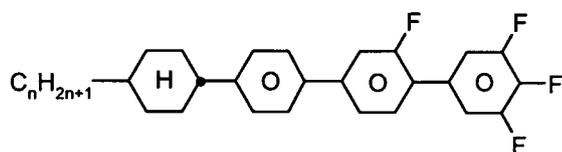
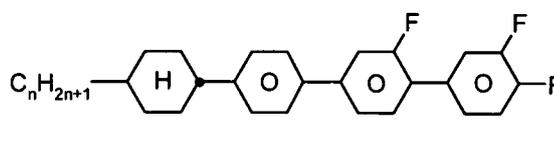
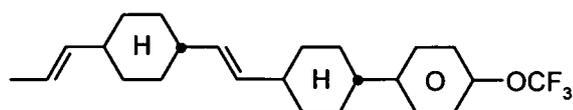
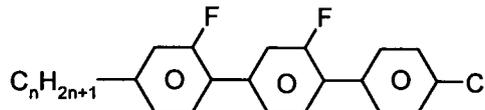
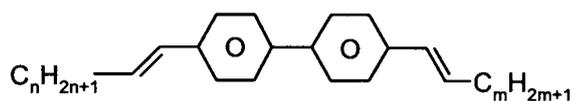
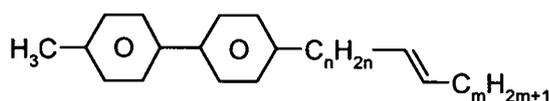
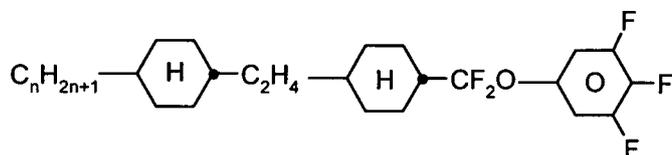
CCQG-n-F

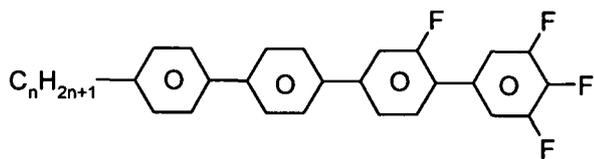
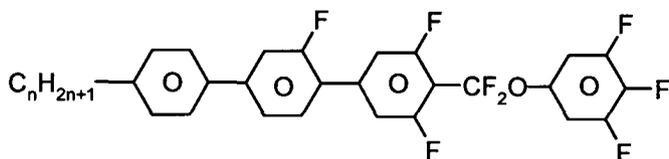
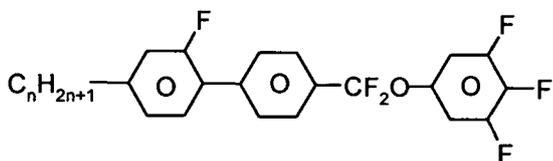
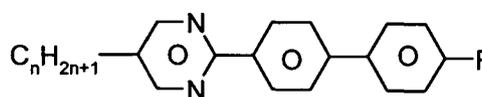
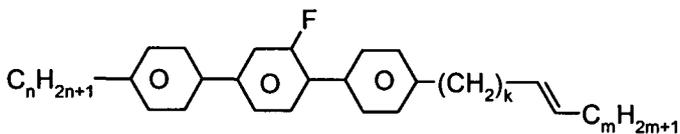
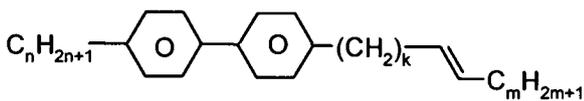
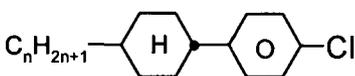
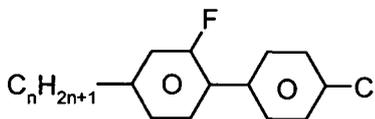


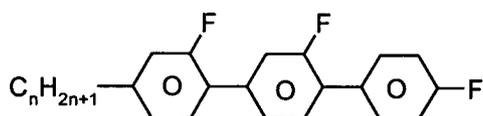
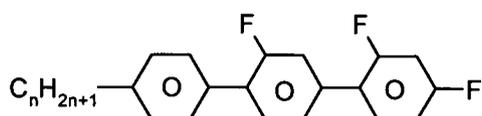
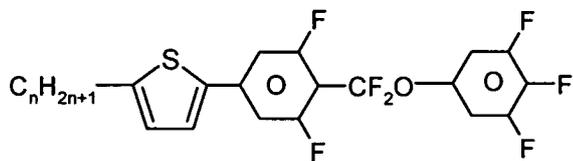
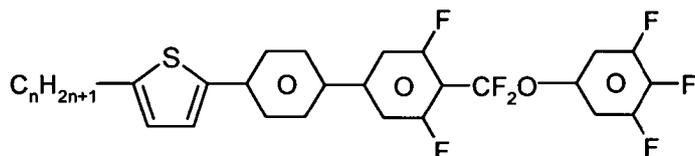
CQU-n-F

**Dec-U-n-F****CWCU-n-F****CPGP-n-m****CWCG-n-F****PPTUI-n-m****CCOC-n-m****CPTU-n-F****GPTU-n-F****PQU-n-F****PUQU-n-F**

**PGU-n-F****CGZP-n-OT****CCGU-n-F****CCQG-n-F****DPGU-n-F****DPGU-n-OT****CUQU-n-F****CCCQU-n-F****CGUQU-n-F**

**CPGU-n-OT****PYP-n-F****CPU-n-OXF****CPGU-n-F****CPGG-n-F****CVCP-1V-OT****GGP-n-Cl****PP-nV-Vm****PP-1-nVm****CWCQU-n-F**

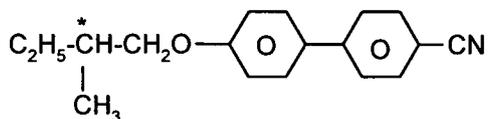
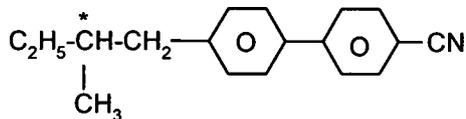
**PPGU-n-F****PGUQU-n-F****GPQU-n-F****MPP-n-F****PGP-n-kVm****PP-n-kVm****PCH-nCl****GP-n-Cl**

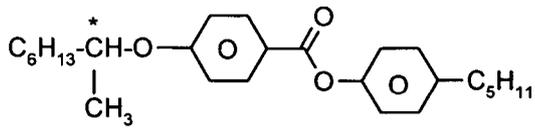
**GGP-n-F****PGIGI-n-F****SUQU-n-F****SPUQU-n-F**

[0113] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen LC-Medien eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Tabelle A und B.

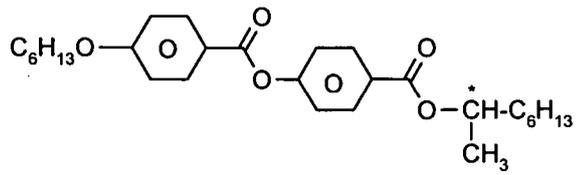
Tabelle C

[0114] In der Tabelle C werden mögliche chirale Dotierstoffe angegeben, die den erfindungsgemäßen FK-Medien zugesetzt werden können.

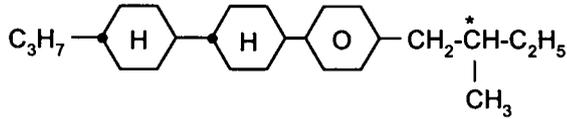
**C 15****CB 15**



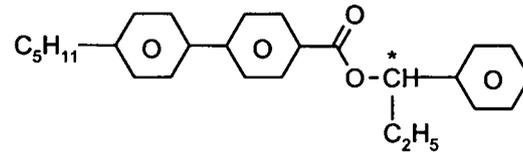
CM 21



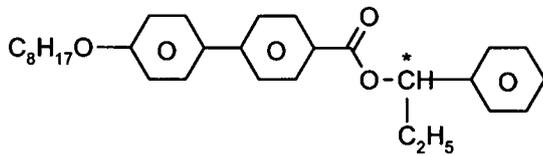
R/S-811



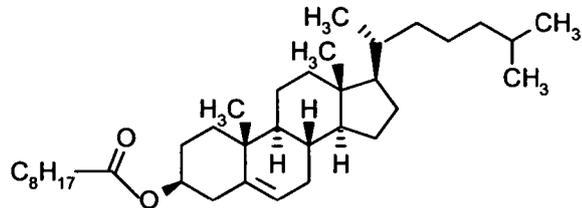
CM 44



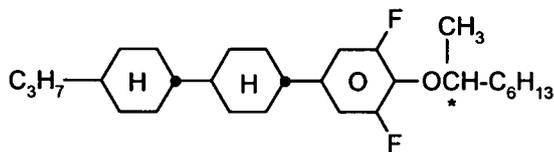
CM 45



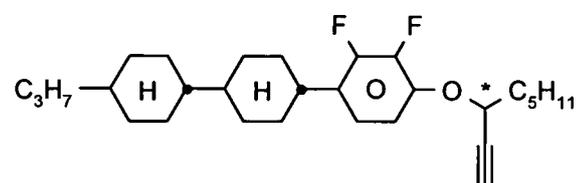
CM 47



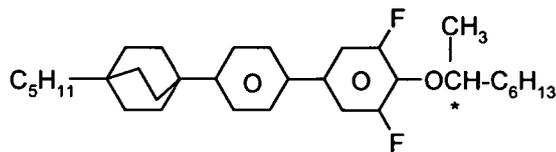
CN



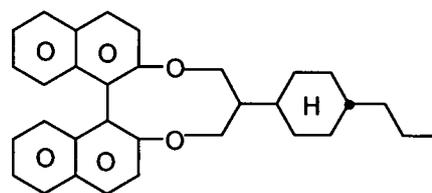
R/S-2011



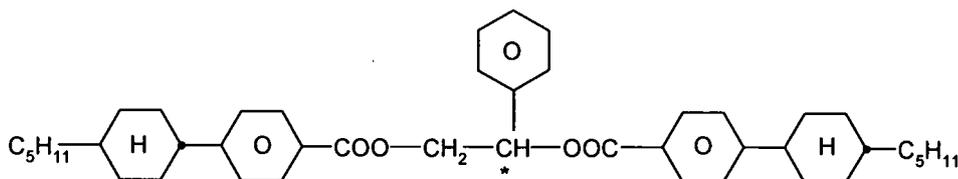
R/S-3011



R/S-4011



R/S-5011

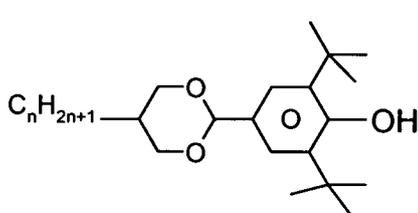
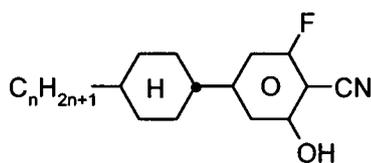
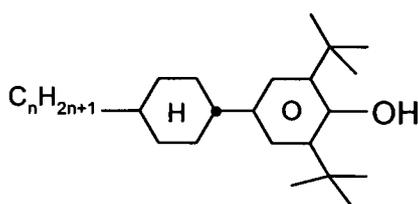
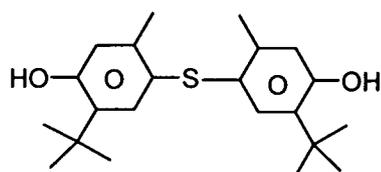
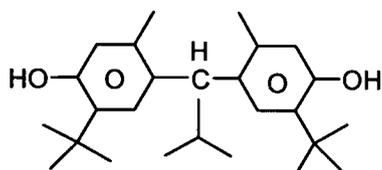
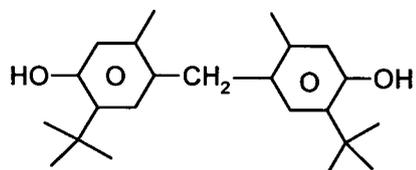


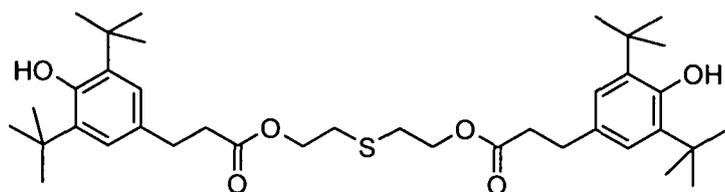
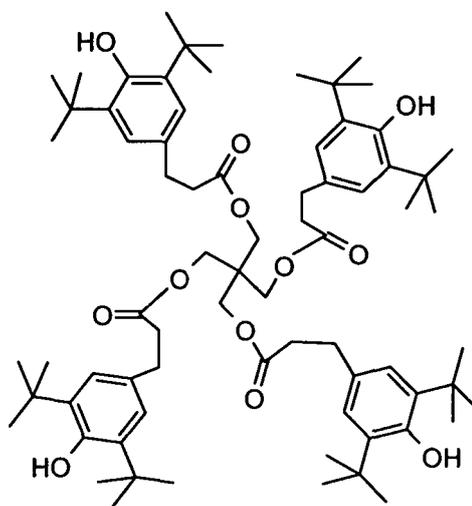
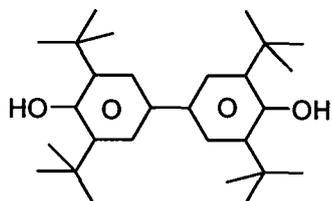
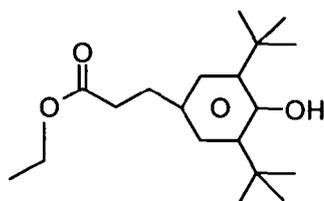
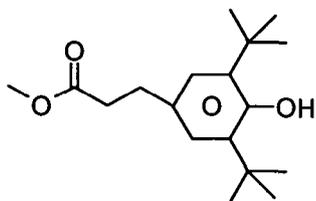
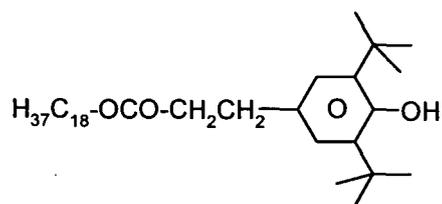
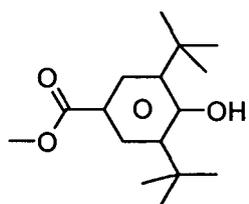
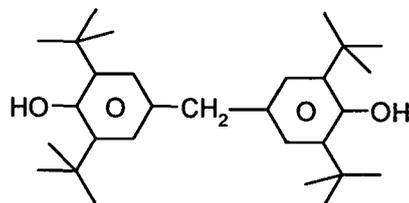
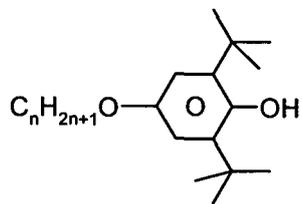
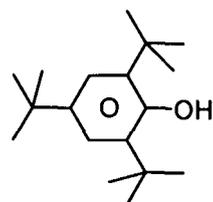
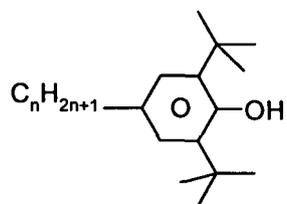
R/S-1011

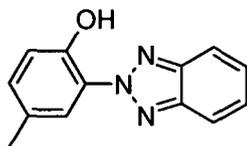
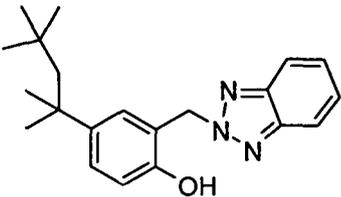
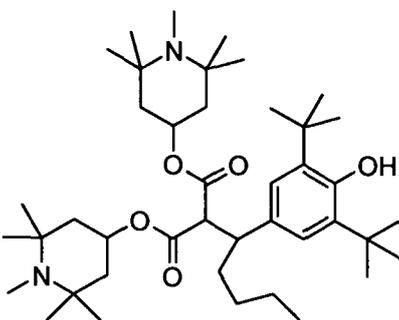
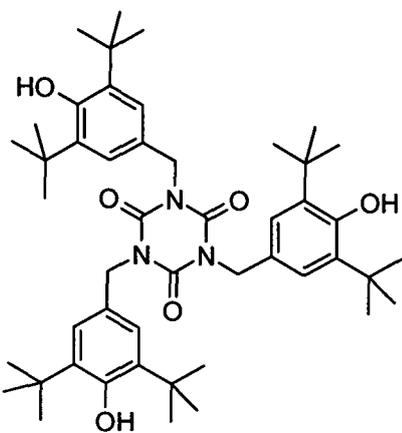
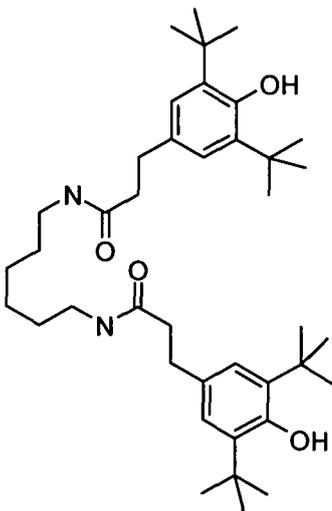
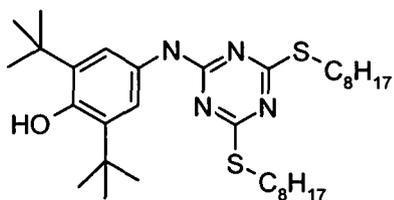
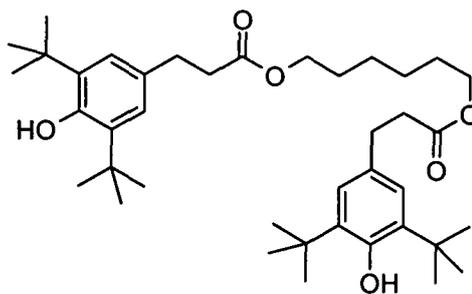
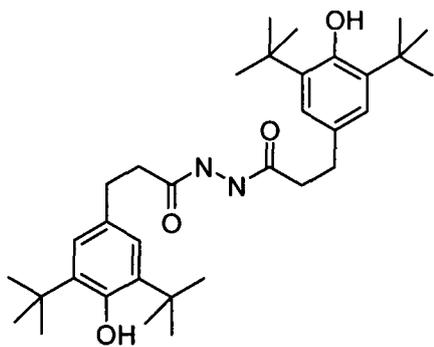
[0115] Optional enthalten die FK-Medien 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% an Dotierstoffen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Tabelle C.

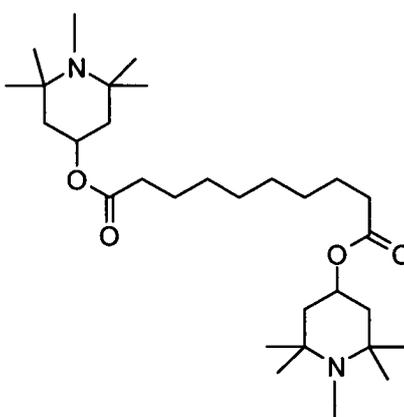
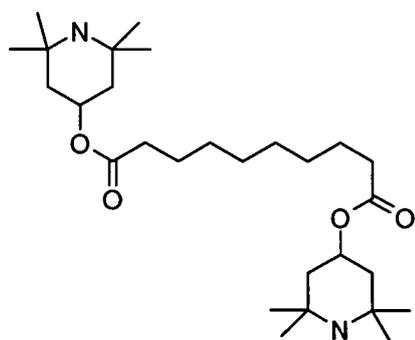
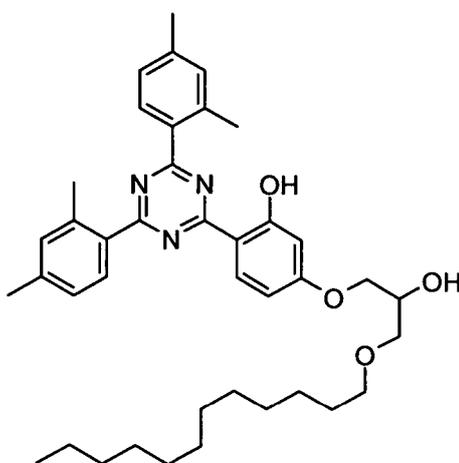
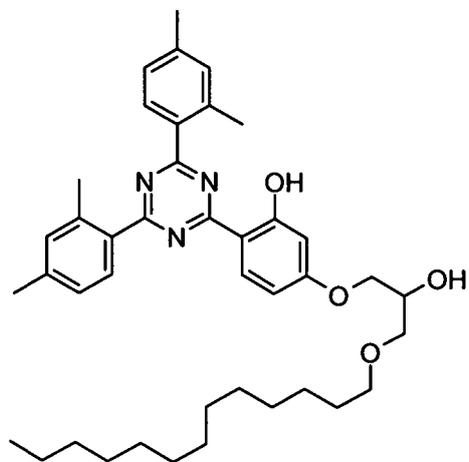
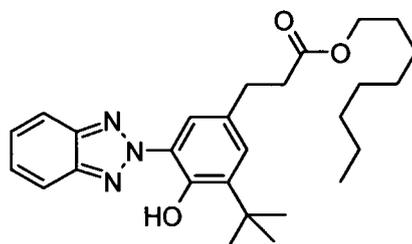
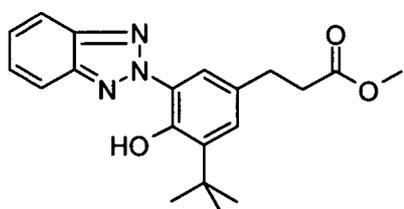
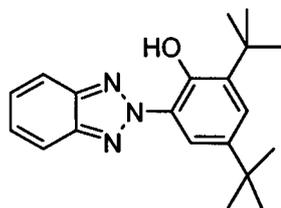
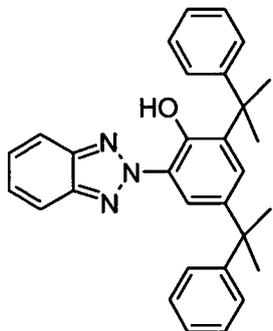
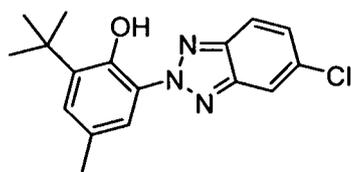
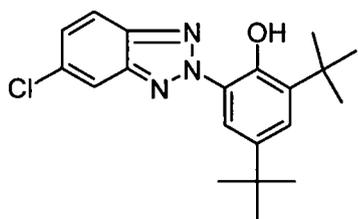
Tabelle D

[0116] In der Tabelle D werden mögliche Stabilisatoren angegeben, die den erfindungsgemäßen FK-Medien zugesetzt werden können. (n bedeutet hier eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, endständige Methylgruppen sind nicht gezeigt).





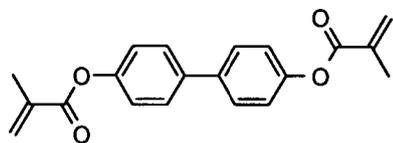




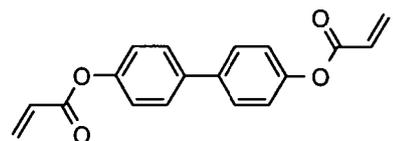
[0117] Vorzugsweise enthalten die FK-Medien 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 ppm bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 ppm bis 1 Gew.-% an Stabilisatoren. Vorzugsweise enthalten die FK-Medien einen oder mehrere Stabilisatoren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Tabelle D.

Tabelle E

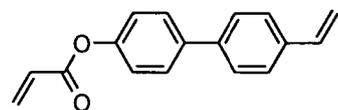
[0118] In der Tabelle E sind Beispielverbindungen zusammengestellt, die in den FK-Medien gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise als polymerisierbare Verbindungen verwendet werden können.



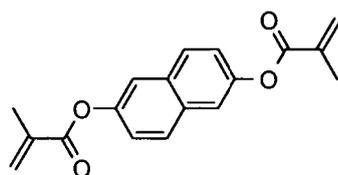
RM-1



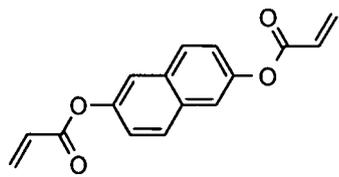
RM-2



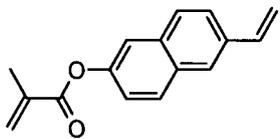
RM-3



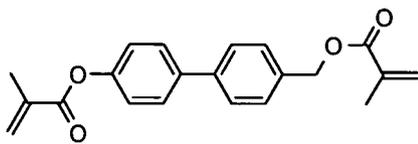
RM-4



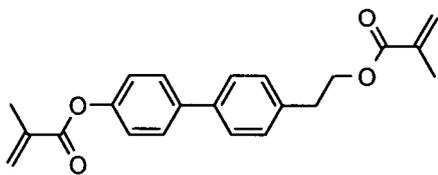
RM-5



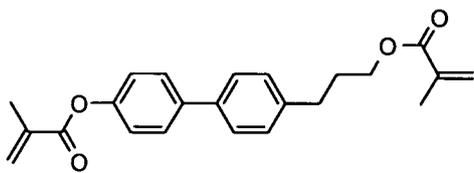
RM-6



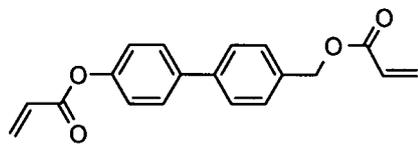
RM-7



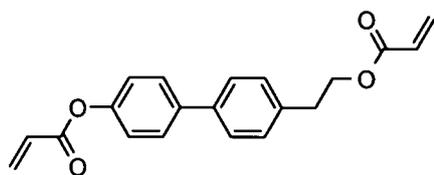
RM-8



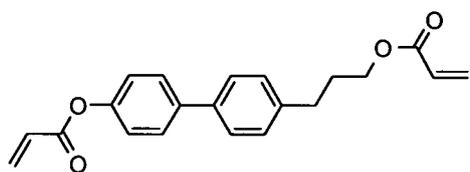
RM-9



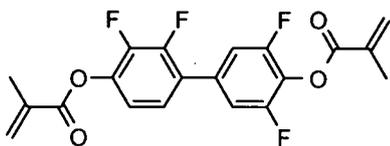
RM-10



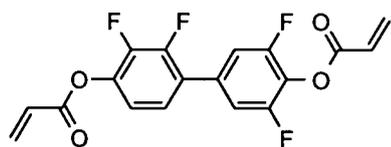
RM-11



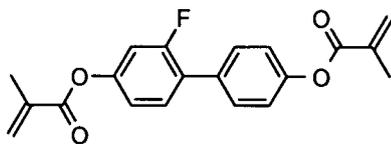
RM-12



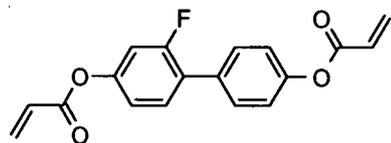
RM-13



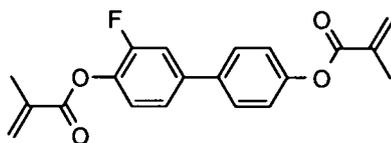
RM-14



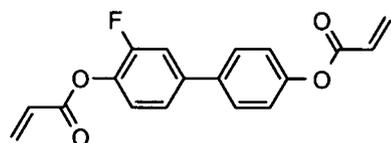
RM-15



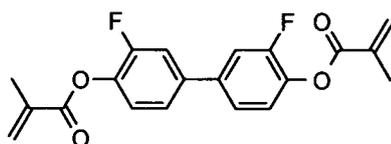
RM-16



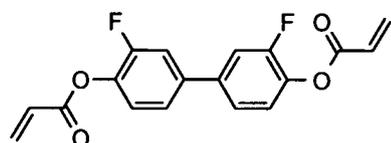
RM-17



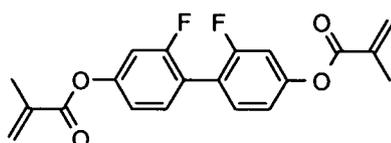
RM-18



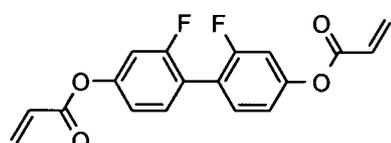
RM-19



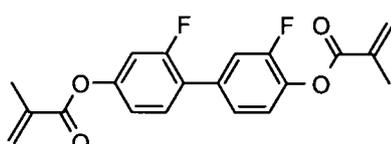
RM-20



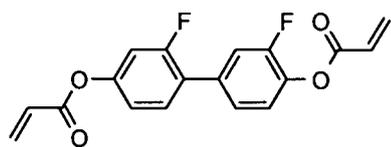
RM-21



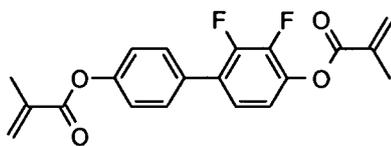
RM-22



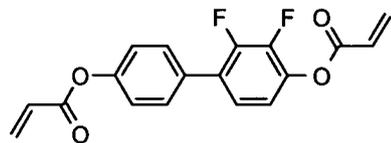
RM-23



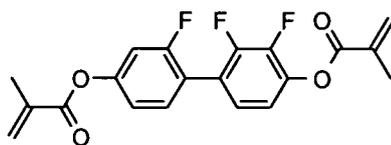
RM-24



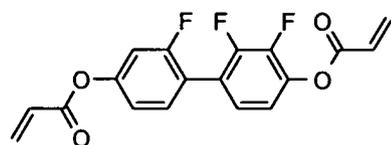
RM-25



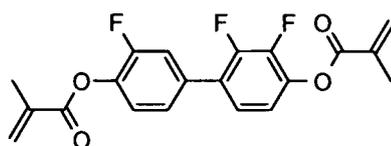
RM-26



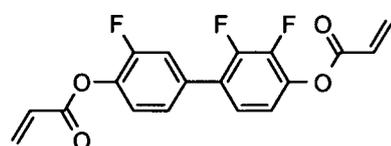
RM-27



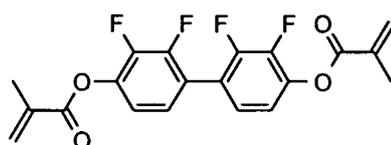
RM-28



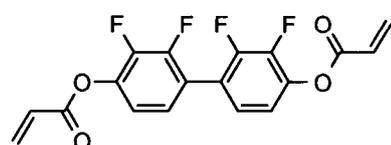
RM-29



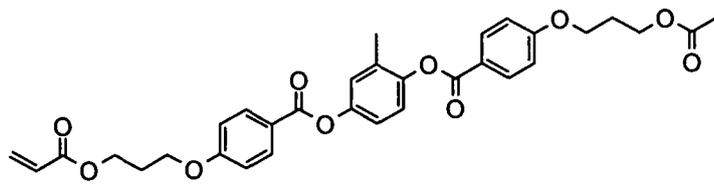
RM-30



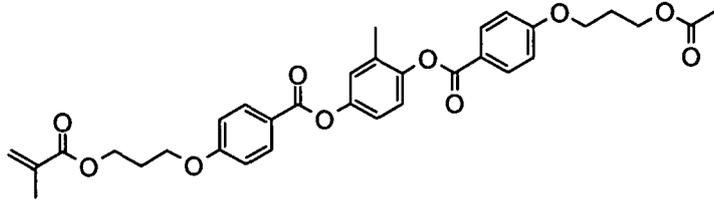
RM-31



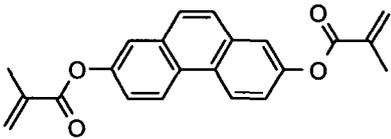
RM-32



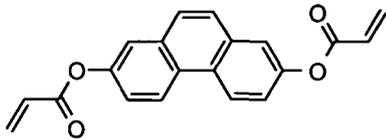
RM-33



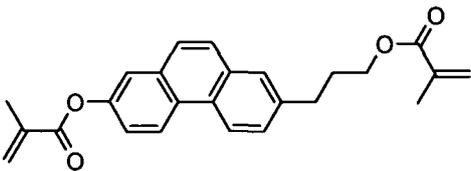
RM-34



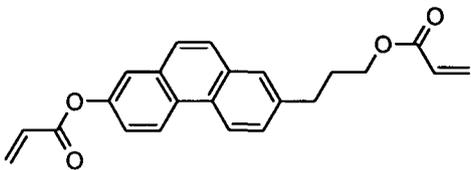
RM-35



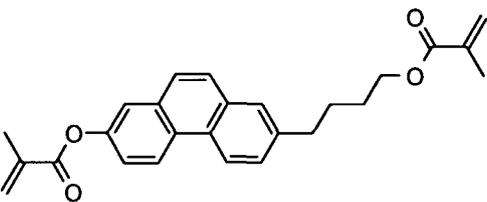
RM-36



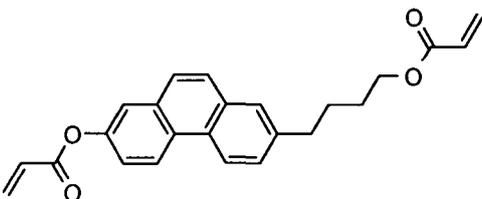
RM-37



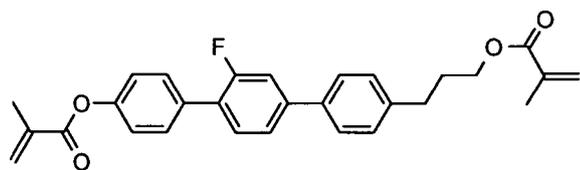
RM-38



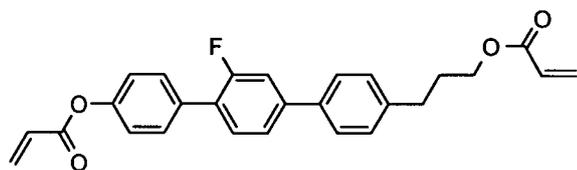
RM-39



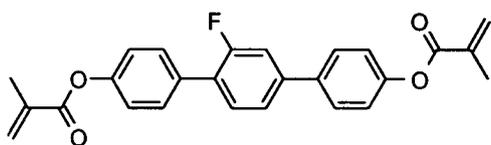
RM-40



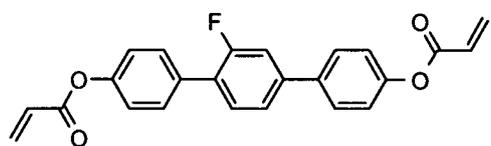
RM-41



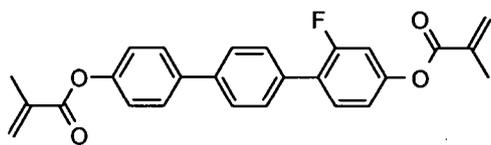
RM-42



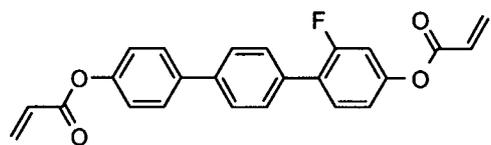
RM-43



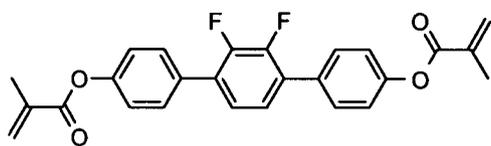
RM-44



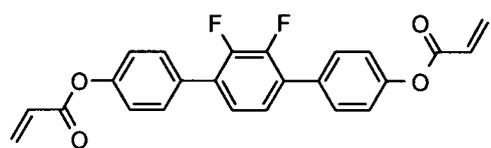
RM-45



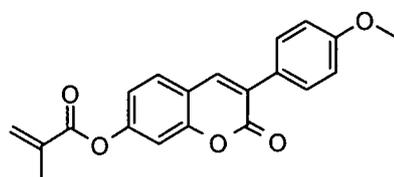
RM-46



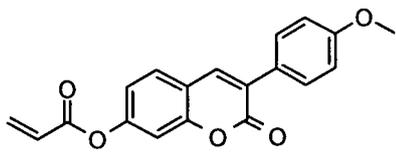
RM-47



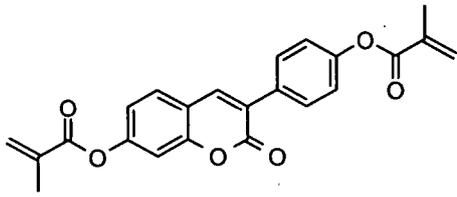
RM-48



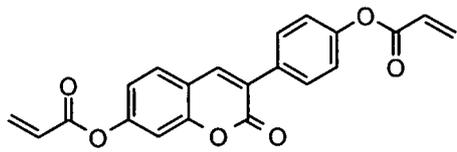
RM-49



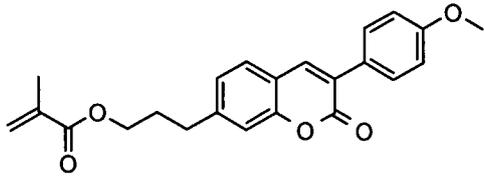
RM-50



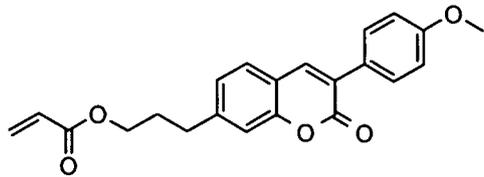
RM-51



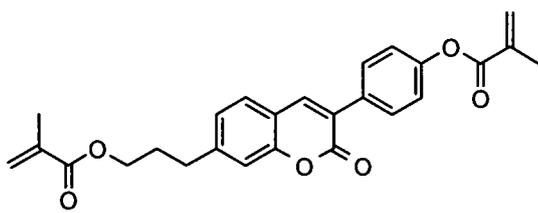
RM-52



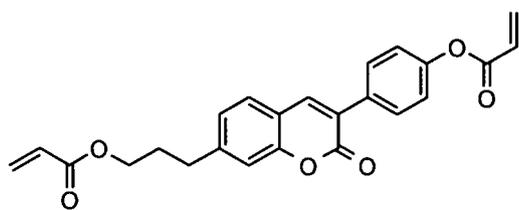
RM-53



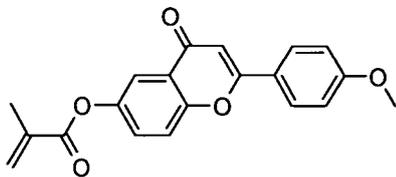
RM-54



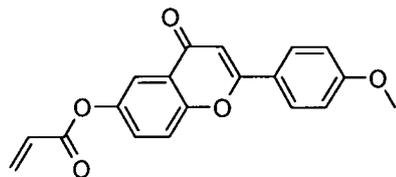
RM-55



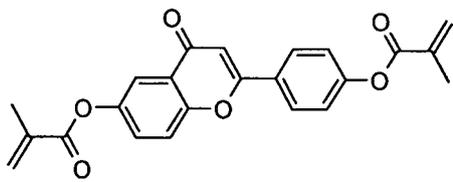
RM-56



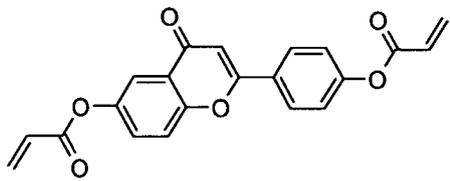
RM-57



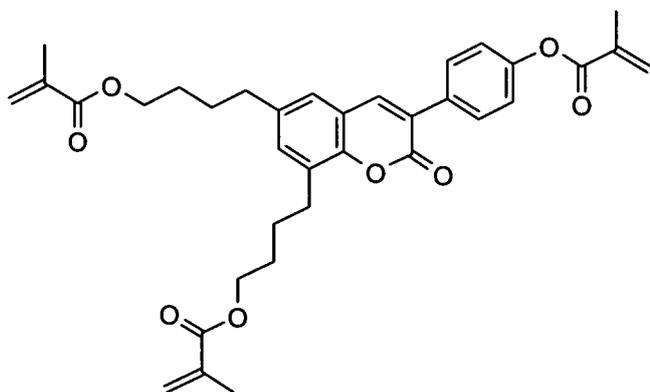
RM-58



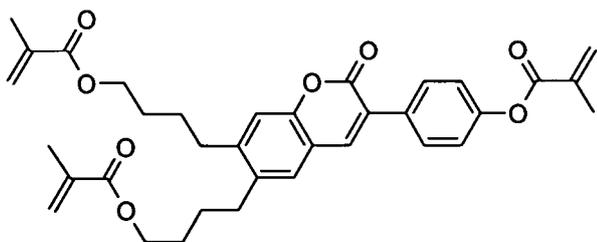
RM-59



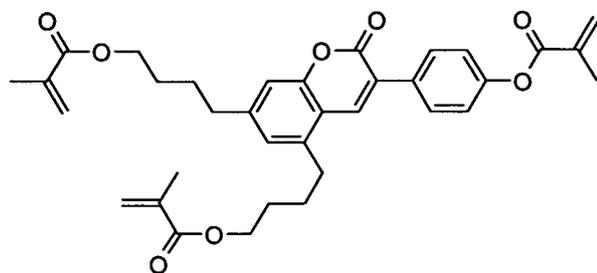
RM-60



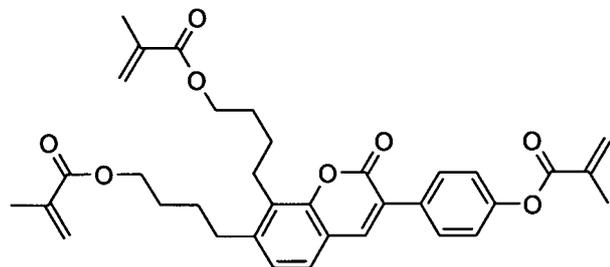
RM-61



RM-62

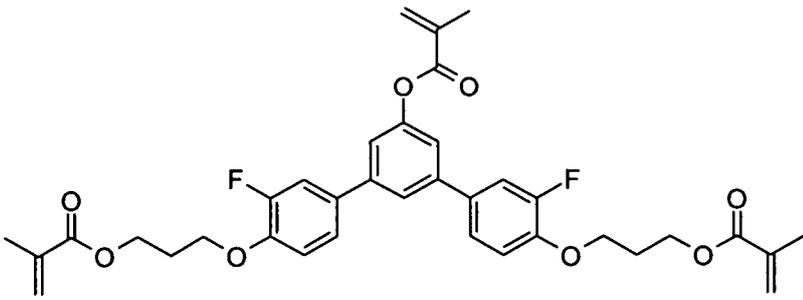


RM-63

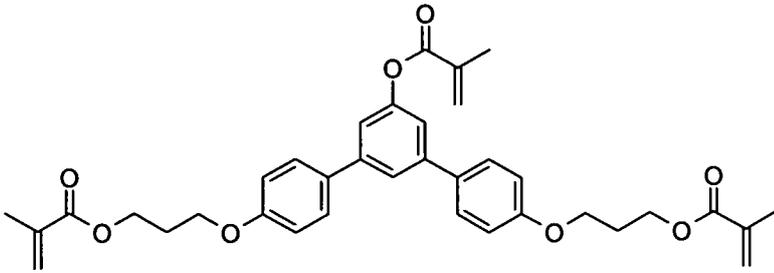


RM-64

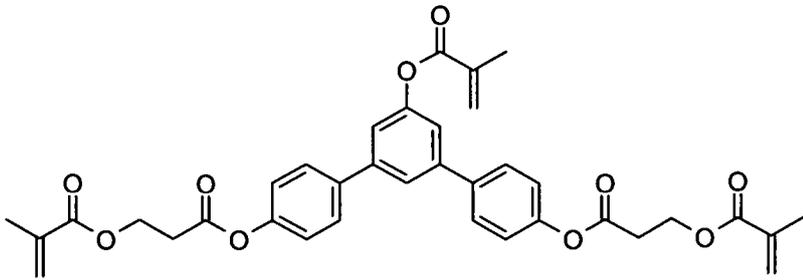
RM-65



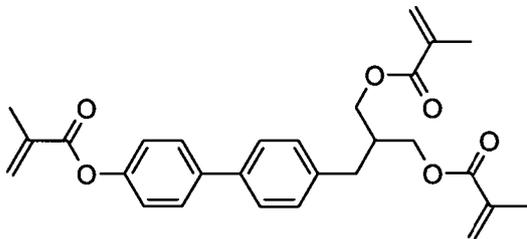
RM-66



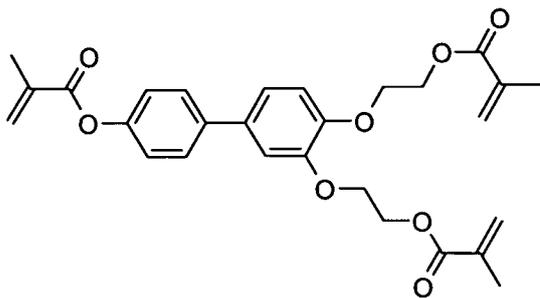
RM-67

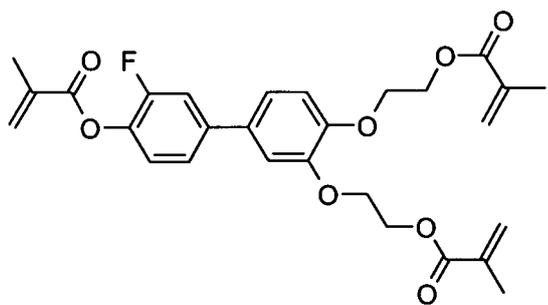


RM-68

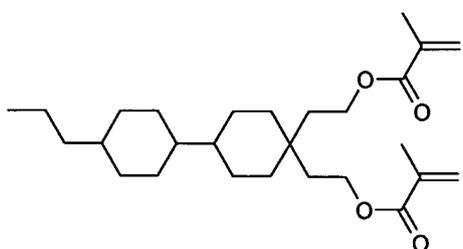


RM-69

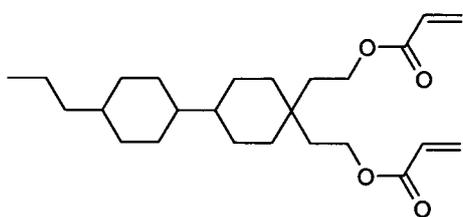




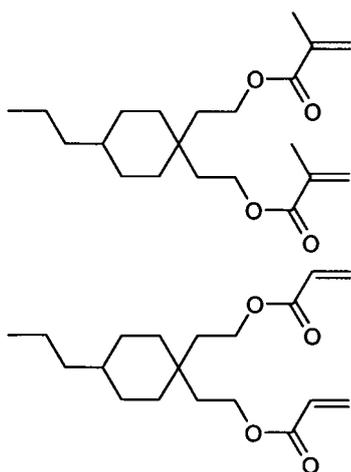
RM-70



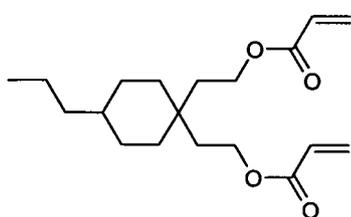
RM-71



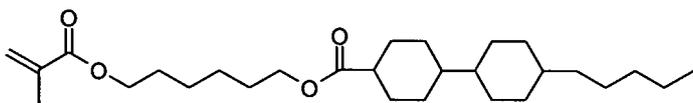
RM-72



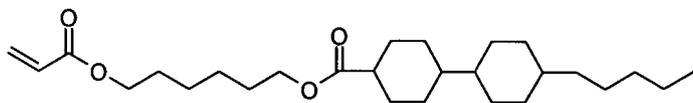
RM-73



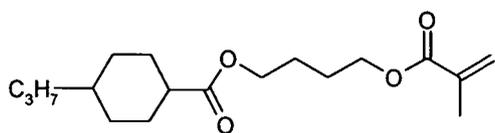
RM-74



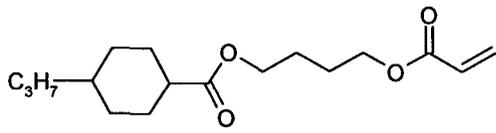
RM-75



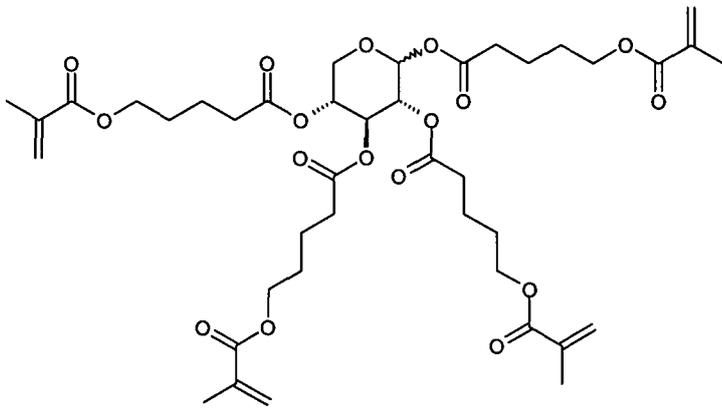
RM-76



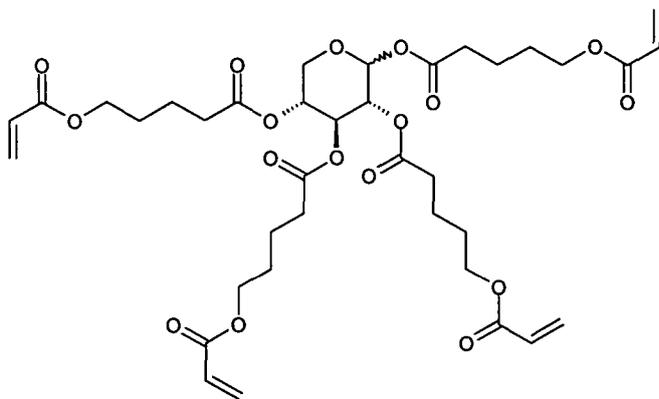
RM-77



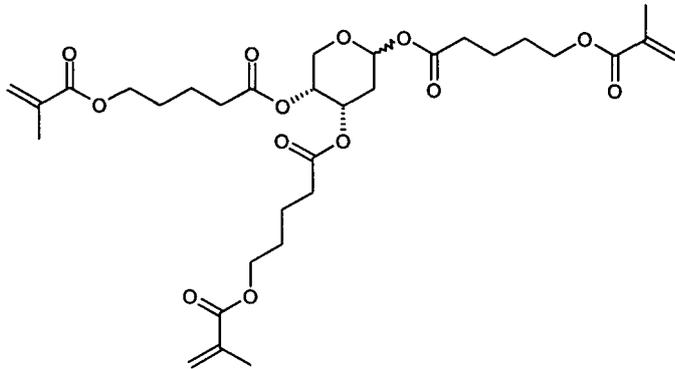
RM-78



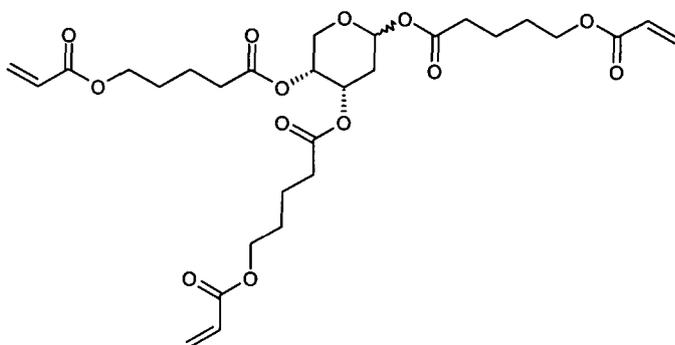
RM-79



RM-80

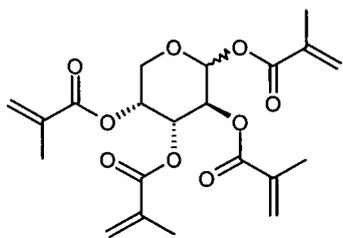


RM-81

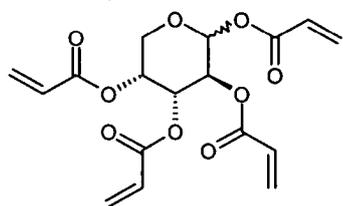


RM-82

RM-83



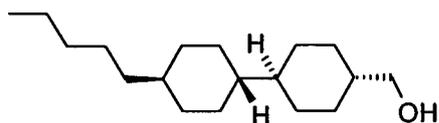
RM-84



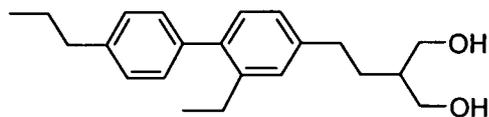
[0119] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die mesogenen Medien eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Tabelle E.

Tabelle F

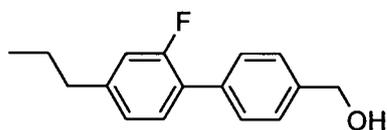
[0120] In der Tabelle F sind Beispielverbindungen zusammengestellt, die in den FK-Medien gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise als nicht polymerisierbare Selbstorientierungsadditive eingesetzt werden können.



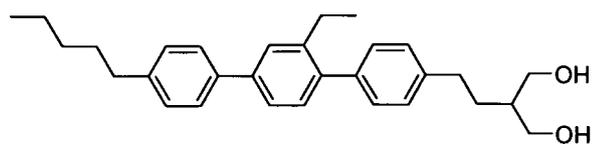
A-1



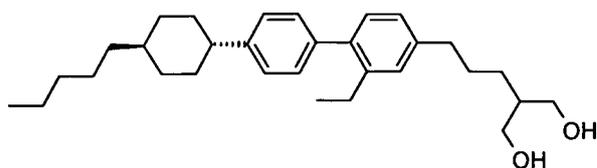
A-2



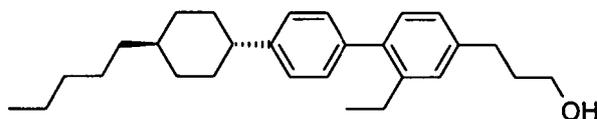
A-3



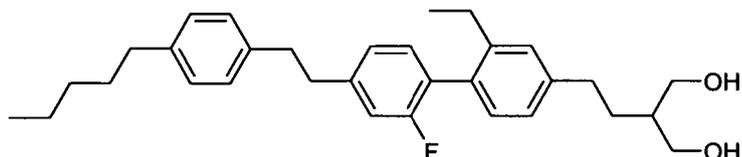
A-4



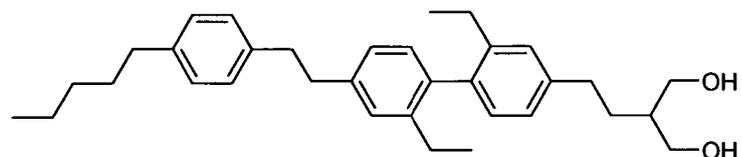
A-5



A-6



A-7



A-8

[0121] In der vorliegenden Anmeldung bedeutet der Begriff „Verbindungen“, auch geschrieben als „Verbindung(en)“, sofern nicht explizit anders angegeben, sowohl eine als auch mehrere Verbindungen. Umgekehrt schließt der Begriff „Verbindung“ generell auch mehrere Verbindungen ein, sofern dies laut Definition möglich und nicht anders angegeben ist. Gleiches gilt für die Begriffe FK-Medien und FK-Medium. Der Begriff „Komponente“ umfasst jeweils eine oder mehrere Stoffe, Verbindungen und/oder Teilchen.

[0122] Außerdem werden folgende Abkürzungen und Symbole verwendet:

n_e außerordentlicher Brechungsindex bei 20°C und 589 nm,
 n_o ordentlicher Brechungsindex bei 20°C und 589 nm,
 Δn optische Anisotropie bei 20°C und 589 nm,
 ϵ_{\perp} dielektrische Permittivität senkrecht zum Direktor bei 20°C und 1 kHz,
 ϵ_{\parallel} dielektrische Permittivität parallel zum Direktor bei 20°C und 1 kHz,
 $\Delta \epsilon$ dielektrische Anisotropie bei 20°C und 1 kHz,
 K_p , $T(N, I)$ Klärpunkt [°C],
 γ_1 Rotationsviskosität bei 20°C [mPa·s],
 K_1 elastische Konstante, „splay“-Deformation bei 20°C [pN],
 K_2 elastische Konstante, „twist“-Deformation bei 20°C [pN],
 K_3 elastische Konstante, „bend“-Deformation bei 20°C [pN],
 V_0 Kapazitive Schwelle (Freedericks Schwelle) bei 20°C [V].

[0123] Soweit nicht explizit anders vermerkt, sind in der vorliegenden Anmeldung alle Konzentrationen in Gewichtsprozent angegeben und beziehen sich auf die entsprechende Gesamtmischung, enthaltend alle festen oder flüssigkristallinen Komponenten, ohne Lösungsmittel.

[0124] Alle physikalischen Eigenschaften werden und wurden nach „Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals“, Status Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland bestimmt und gelten für eine Temperatur von 20°C und Δn wird bei 589 nm und $\Delta \epsilon$ bei 1 kHz bestimmt, sofern nicht jeweils explizit anders angegeben.

[0125] Die polymerisierbaren Verbindungen werden in der Anzeige bzw. Testzelle durch Bestrahlung mit UVA-Licht (üblicherweise 365 nm) einer definierten Intensität für eine vorgegebene Zeit polymerisiert, wobei optional gleichzeitig eine Spannung an die Anzeige angelegt wird (üblicherweise 10 bis 30 V Wechselstrom, 1 kHz). In den Beispielen wird, falls nicht anders angegeben, eine Quecksilberdampf Lampe mit 100 mW/cm² verwendet, die Intensität wird mit einem Standard-UV-Meter (Fabrikat Ushio UNI meter) gemessen, der mit einem Bandpassfilter bei 320 nm (optional 340 nm) ausgerüstet ist.

[0126] Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise beschränken zu sollen. Aus den physikalischen Eigenschaften wird dem Fachmann jedoch deutlich, welche Eigenschaf-

ten zu erzielen sind und in welchen Bereichen sie modifizierbar sind. Insbesondere ist also die Kombination der verschiedenen Eigenschaften, die vorzugsweise erreicht werden können, für den Fachmann gut definiert.

[0127] Weitere Kombinationen der Ausführungsformen und Varianten der Erfindung gemäß der Beschreibung ergeben sich auch aus den Ansprüchen.

Beispiele

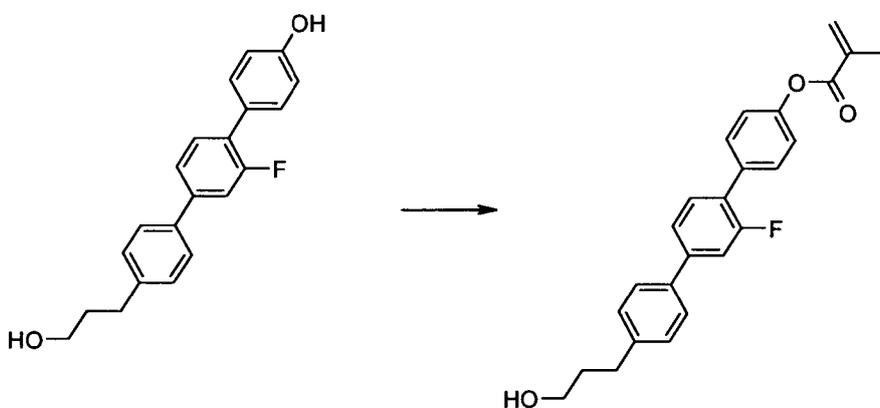
[0128] Die eingesetzten Verbindungen, soweit nicht kommerziell erhältlich, werden nach Standard-Laborvorschriften synthetisiert. Die FK-Medien stammen von der Merck KGaA, Deutschland.

A) Synthesebeispiele

Beispiel 1

[0129]

2-Methyl-acrylsäure-2'-fluor-4''-(3-hydroxy-propyl)-[1,1';4',1'']terphenyl-4-ylester



[0130] 6.50 g (20,1 mmol) 2'-Fluor-4''-(3-hydroxy-propyl)-[1,1';4',1'']ter-phenyl-4-ol (CAS-Nr. 1299463-47-0) werden in 100 ml Dichlormethan (DCM) und 10 ml THF suspendiert, 1.75 ml (20.6 mmol) Methacrylsäure und 245 mg (2,0 mmol) DMAP hinzugefügt und unter Eiskühlung eine Lösung von 3.44 g (22,2 mmol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid (EDC) in 50 ml Dichlormethan zutropfen gelassen. Nach 1 h wird die Kühlung entfernt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Heptan/Essigester (10%–70%) an Kieselgel chromatographiert und das erhaltene Produkt ($R_f = 0.3$, Heptan/Essigester (1:1)) aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält den 2-Methylacrylsäure-2'-fluor-4''-(3-hydroxy-propyl)-[1,1';4',1'']terphenyl-4-ylester als farblose Kristalle.

Phasen: K 139°C I

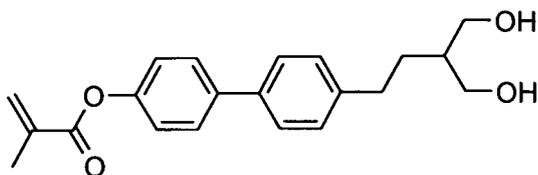
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6)

$\delta = 1.74$ ppm (q, 6.71 Hz, 2H, CH_2), 2.01 (s, 3H, CH_3), 2.65 (t, 7.67 Hz, 2H, CH_2), 3.43 (t, 6.17 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-O}$), 4.47 (t, 5.06 Hz, 1H, OH), 5.90 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 7.29 (m_c, 4H), 7.69-7.54 (m, 7H).

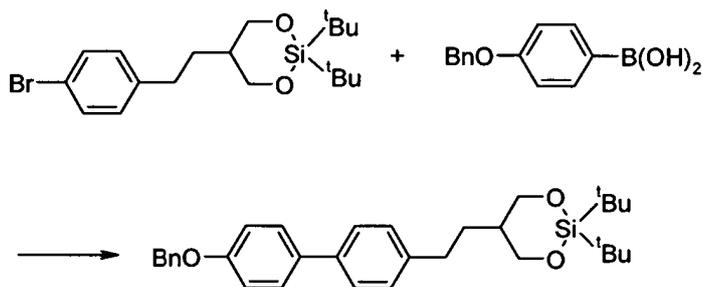
Beispiel 2

[0131]

2-Methyl-acrylsäure-4'-(4-hydroxy-3-hydroxymethyl-butyl)-biphenyl-4-ylester

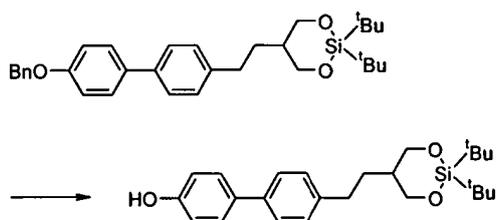


1) 5-[2-(4'-Benzyloxy-biphenyl-4-yl)-ethyl]-2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan



[0132] 4,14 g (30 mmol) Natriummetaborat-tetrahydrat werden in 12 ml Wasser vorgelegt, 60 ml THF, 5,00 g (22 mmol) 4-Benzyloxy-benzolboronsäure, 8,00 g (22 mmol) 5-[2-(4-Bromphenyl)-ethyl]-2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan sowie 0,28 g Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid und 0,02 ml Hydraziniumhydroxid hinzugegeben und der Ansatz über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 100 ml Methyl-tert-butylether (MTB-Ether) und 100 ml Wasser hinzugegeben und mit 2 M Salzsäure angesäuert. Die wäßr. Phase wird abgetrennt und dreimal mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Heptan/Essigester (7:3 bis 1:1) über Kieselgel filtriert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 5-[2-(4'-Benzyloxy-biphenyl-4-yl)-ethyl]-2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan als farblosen Feststoff.

2) 4'-[2-(2,2-Di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ol

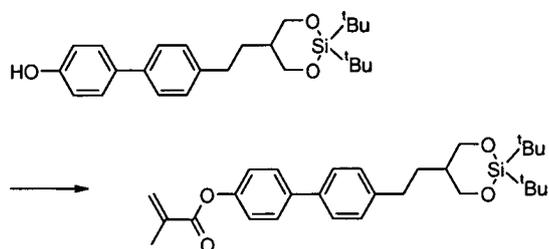


[0133] 5-[2-(4'-Benzyloxy-biphenyl-4-yl)-ethyl]-2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan wird in THF an Palladium-Aktivkohlekatalysator bis zum Stillstand hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Filtrat eingedunstet und der Rückstand aus Heptan umkristallisiert. Man erhält 4'-[2-(2,2-Di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ol als farblose, watteartige Nadeln.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 1,02 ppm (s, 9H, tBu) 1,06 (s, 9H, tBu), 1,42 (m_c, 2H, -CH₂-), 2,19 (m_c, 1H, >CH-), 2,68 (m_c, 2H, Ar-CH₂-), 3,83 (t, J = 11,1 Hz, 2H, CH₂O), 4,17 (dd, J = 4,3 Hz, J = 11,1 Hz, 2H, CH₂O), 4,93 (s, 1H, OH), 6,95 (AB-d, J = 8,6 Hz, 2H, Ar-H), 7,26 (AB-d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar-H), 7,52 (AB-d, J = 8,5 Hz, 2H, Ar-H).

3) 2-Methyl-acrylsäure-4'-[2-(2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ylester

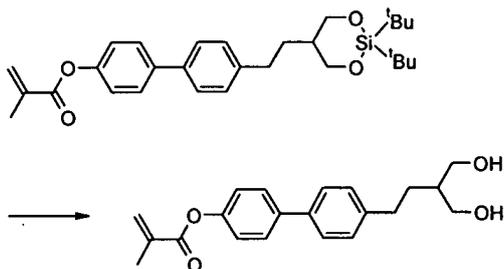


[0134] 4'-[2-(2,2-Di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ol werdend in Analogie zu Beispiel 1 mit Methacrylsäure umgesetzt. Man erhält 2-Methyl-acrylsäure-4'-[2-(2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ylester als farblose Kristalle.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 1,03 ppm (s, 9H, tBu) 1,06 (s, 9H, tBu), 1,43 (m_c, 2H, -CH₂-), 2,12 (m_c, 3H, CH₃), 2,19 (m_c, 1H, >CH-), 2,69 (m_c, 2H, Ar-CH₂-), 3,85 (t, J = 11,2 Hz, 2H, CH₂O), 4,18 (dd, J = 4,2 Hz, J = 11,2 Hz, 2H, CH₂O), 5,83 (m_c, 1H, =CHH), 6,43 (m_c, 1H, =CHH), 7,25 (AB-d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H), 7,29 (AB-d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,57 (AB-d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar-H), 7,67 (AB-d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar-H).

4) 2-Methyl-acrylsäure-4'-(4-hydroxy-3-hydroxymethyl-butyl)-biphenyl-4-ylester



[0135] 300 mg (0.624 mmol) 2-Methyl-acrylsäure-4'-[2-(2,2-di-tert-butyl-[1,3,2]dioxasilinan-5-yl)-ethyl]-biphenyl-4-ylester werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung mit 1.2 g (7.4 mmol) Triethylamin-trishydrogenfluorid versetzt. Die Kühlung wird entfernt und der Ansatz über Nacht bei RT rühren gelassen. Anschließend wird die Lösung über 100 g Kieselgel filtriert, mit Dichlormethan/Methanol (9:1) nacheluiert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird mit Heptan digeriert und abfiltriert. Man erhält 2-Methyl-acrylsäure-4'-(4-hydroxy-3-hydroxymethyl-butyl)-biphenyl-4-ylester als farblosen Feststoff.

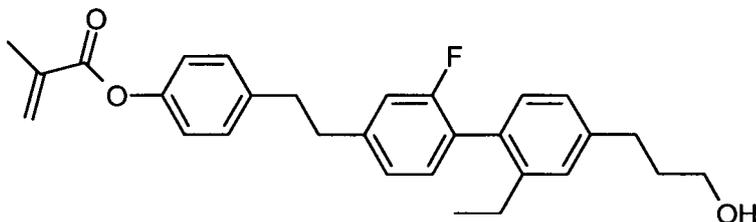
¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆)

δ = 1.62-1.46 (m, 3H), 2.02 (s, 3H, CH₃), 2.65 (m_c, 2H), 3.43 (m_c, 4H), 4.33 (t, 5.23 Hz, 2H, OH), 5.91 (m_c, 1H), 6.30 (s, 1H), 7.24 (d, 8.67 Hz, 2H), 7.30 (d, 8.21 Hz, 2H), 7.58 (d, 8.21 Hz, 2H), 7.69 (d, 8.68 Hz, 2H).

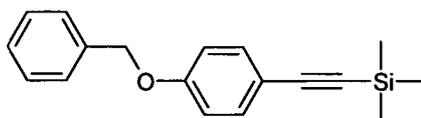
Beispiel 3

[0136]

Synthese von 2-Methylacrylsäure-4-{2-[2'-ethyl-2-fluoro-4'-(3-hydroxy-propyl)-biphenyl-4-yl]-ethyl}-phenylester



1) Synthese von 4'-Bromo-2'-ethyl-biphenyl-4-ol A



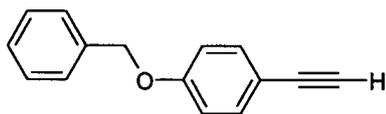
A

[0137] 100.0 g (380 mmol) 1-Benzyloxy-4-brombenzol und 55.99 g (570 mmol) Ethinyl-trimethylsilan werden in 1.07 l Diisopropylamin gelöst und 60 min mit einem Argonstrom entgast. Es wird nun mit 2.56 g (11.40 mmol) Palladium(II)-acetat, 6.62 g (22.8 mmol) Tri-tert.-butyl-phosphonium-tetrafluoroborat und 724 mg (3.80 mmol) Kupfer(I)-Iodid versetzt und für 18 h bei 60°C gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch vorsichtig auf eine Mischung aus Eis und Methyl-tert-butylether (MTB-Ether) gegeben und auf pH = 7–8 eingestellt. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit MTB-Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden nun 1× mit Wasser und 1× mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit Heptan über 3 l Kieselgel filtriert und man erhält 88.8 g des Produkt als braunes Öl.

MS (EI): 280.1 [M⁺]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 0.24 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 5.04 (s, 2H, CH₂-benzylisch), 6.88 (d, 8.9 Hz, arom.-H), 7.29-7.41 (m, 7H, arom.-H).

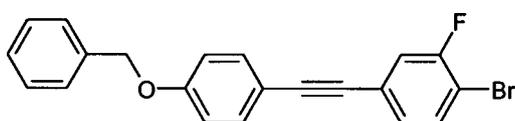
2) Synthese von 1-Benzyloxy-4-ethinyl-benzol B



B

[0138] 17.7 g (317 mmol) KOH werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre in 577 ml Methanol vorsichtig gelöst. Es wird nun das Alkin A zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur (RT) für 18 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig mit Wasser versetzt und mit verdünnter HCl neutralisiert und die Wasserphase zweimal mit MTB-Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man erhält 70 g des Rohproduktes als braune Flüssigkeit die mit Heptan/Chlorbutan (3:1) über Kieselgel chromatographiert wird. Man erhält 54 g des Produktes mit einer Reinheit von 99.9% (GC)

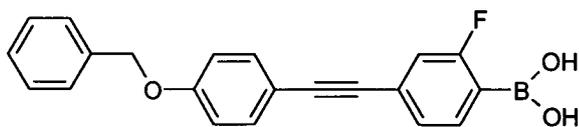
3) Synthese 4-(4-Benzyloxy-phenylethynyl)-1-brom-2-fluor-benzol C



C

[0139] 50.0 g (240.1 mmol) Alkin B und 73.7 g (240 mmol) 1-Brom-2-fluor-4-iodbenzol werden unter Rühren in einem Gemisch aus 166 ml Triethylamin und 389 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst und entgast. Anschließend wird mit 3.37 g (5.0 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid und 0.91 g (4.82 mmol) Kupfer(I)-Iodid versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich nach Zugabe des Katalysators auf 60°C und die Reaktion ist nach ca. 10 min beendet. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nun auf in ein Gemisch aus Eiswasser und Essigsäureethylester (EE) eingetragen und mit verdünnter Salzsäure vorsichtig angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird warm in Toluol gelöst und über 4 l Kieselgel filtriert. Das erhaltene Produkt wird anschließend aus einem Gemisch aus 3 l Heptan und 300 ml Toluol bei 5°C kristallisiert. Man erhält 80 g des Produktes als golden farbige Kristalle.

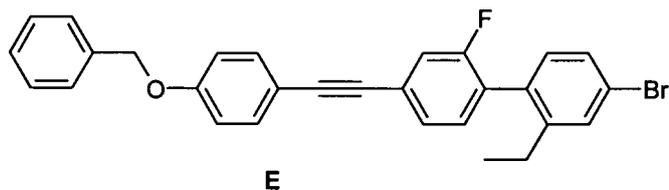
Synthese von [4-(4-Benzyloxy-phenylethynyl)-2-fluor-phenyl]boronsäure D



D

[0140] 86.4 g (227 mmol) Bromid C wird in 1380 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Das Edukt fällt bei dieser Temperatur wieder aus, geht aber nach Zugabe von 155.8 ml (249 mmol) n-Butyllithium wieder in Lösung. Nach Zugabe wird 60 min bei -78°C nachgerührt und anschließend mit 28.3 ml (249 mmol) Trimethylborat vorsichtig versetzt und bei -78°C für 20 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nun langsam auf 0°C erwärmen gelassen und unter Kühlung mit 2 N Salzsäure sauer gestellt, kurz nachgerührt und die Phasen getrennt. Die Wasserphase wird mit MTB-Ether ausgerührt und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt (dunkelbraune Kristalle) werden aus Toluol (1:20) heiß ausgerührt und über Nacht auf RT abgekühlt, abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 54 g des Produktes als beigefarbene Kristalle.

4) Synthese von 4-(4-Benzyloxy-phenylethynyl)-4'-bromo-2'-ethyl-2-fluor-biphenyl E

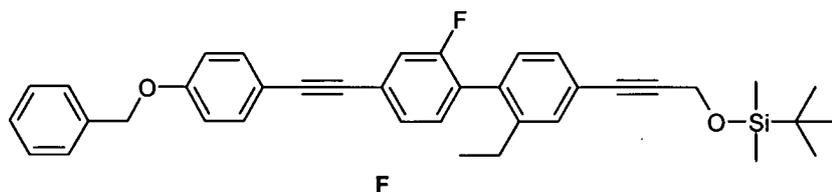


[0141] 25.0 g (72.0 mmol) Boronsäure D, 22.4 g (72.0 mmol) 4-Brom-2-ethyl-1-iodbenzol und 18.3 g (173 mmol) Natriumcarbonat werden in einem Gemisch aus 337 ml Ethanol, 230 ml Toluol und 68 ml Wasser suspendiert und unter Argon entgast. Anschließend wird mit 1.67 g (1.44 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) versetzt und auf 80°C erhitzt. Die beigefarbene Suspension wird anschließend für 3 h refluxiert und nach vollständigem Umsatz (Dünnschichtkontrolle) auf RT abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wird nun mit ausreichend Wasser und Essigsäureethylester (EE) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die Wasserphase wird zweimal mit EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase blieb eine Suspension und wird bis zur vollständigen Lösung erwärmt und bei der Temperatur zur Trocknung mit Natriumsulfat versetzt, warm filtriert und zum Auskristallisieren abkühlen (5°C) gelassen. Das kristalline Produkt wird abgesaugt und mit kaltem Toluol nachgewaschen. Man erhält das Produkt (22.2 g) als weiße Kristalle.

MS (EI): 486.1 [M⁺]

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) = 1.07 ppm (t, 7.5 Hz, 3H, CH₃), 2.48 (q, 7.4, 14.8 Hz, CH₂CH₃), 5.08 (s, 2H, CH₂-benzylisch), 6.96 (d, 8.7 Hz, 2H, arom.-H), 7.04, (d, 8.2 Hz, 1H, arom.-H), 7.16 (t, 7.8 Hz, 1h, arom.-H), 7.27 (d, 10 Hz, 1H, arom.-H), 7.32-7.52 (m, 10H, arom.-H).

5) Synthese von {3-[4'-(4-Benzyloxy-phenylethynyl)-2-ethyl-2'-fluor-biphenyl-4-yl]-prop-2-inyloxy}-tert-butyl-dimethyl-silan F

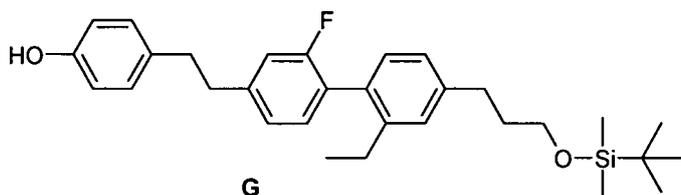


[0142] 19.2 g (40.0 mmol) Bromid E und 24.06 ml (118.7 mmol) tert-Butyl-dimethylprop-2-inyloxysilan werden in 403 ml Diisopropylamin gelöst und unter Argoneinleitung (30 min) entgast. Die Reaktionsmischung wird nun mit 444 mg (1.98 mmol) Palladium(II)acetat, 573.8 mg (1.978 mmol) tri-Tert.-butylphosphonium-tetrafluoroborat und 301.3 mg (1.582 mmol) kupfer-I-iodid versetzt und für 3 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abkühlen gelassen, mit Wasser versetzt und mit MTB-Ether extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die Wasserphase mit MTB-Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter Vakuum eingeeengt. Das Rohprodukt wird mit Chlorbutan/Heptan (1:1) über Kieselgel filtriert und aus Isopropanol (1:20) kristallisiert. Man erhält 17.4 g des Produktes.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.78 (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)), 0.89 (t, 7.57 Hz, 3H, CH₃), 2.30 (q, 7.53, 2H, CH₂CH₃), 4.38 (s, 2H, CH₂-OSi(CH₃)₂C(CH₃)₃), 4.91 (s, 2H, CH₂-benzylisch), 6.78 (d, 8.85 Hz, 2H, arom.-H), 6.93 (d, 7.85 Hz, 1H, arom.-H), 7.25-7.04 (m, 9H, arom.-H), 7.29 (d, 8.83 Hz, 2H, arom.-H).

6) Synthese von 4-(2-{4'-[3-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-propyl]-2'-ethyl-2-fluor-biphenyl-4-yl}-ethyl)-phenol G

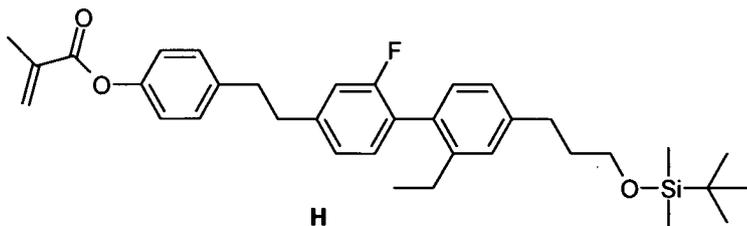


[0143] 16.7 g (28.0 mmol) Alkin F werden in 170 ml THF gelöst und mit 5.7 g Sponge-Nickel-Catalyst (wasser-nass) und 4.2 l Wasserstoff bei Raumtemperatur (RT), Normaldruck während 58 h hydriert. Nach vollständiger Umsetzung wird die Reaktionslösung filtriert, eingengt und mit Dichlormethan (DCM) über Kieselgel filtriert. Man erhält 13.5 g des Produktes.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.84 (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)), 0.99 (t, 7.58 Hz, 3H, CH₃), 1.82 (m_c, 2H), 2.41 (q, 7.54 Hz, 2H), 2.63 (t, 7.95 Hz, 2H), 2.96 (s, 4H, Phenyl-CH₂-CH₂-Phenyl), 3.45 (q, 6.4 Hz, 2H), 4.46 (t, 5.15 Hz, 1H, OH), 6.67 (d, 8.49 Hz, 2H, arom.-H), 6.84 (dd, 1.41, 10.61 Hz, 1H, arom.-H), 6.88 (dd, 1.53, 7.73 Hz, 1H, arom.-H), 6.96 (d, 8.43 Hz, 2H, arom.-H), 7.06-6.98 (m, 4H, arom.-H).

7) Synthese von 2-Methylacrylsäure 4-(2-{4'-[3-(tert-butyl-dimethyl-silanyloxy)-propyl]-2'-ethyl-2-fluor-biphenyl-4-yl}-ethyl)-phenylester H

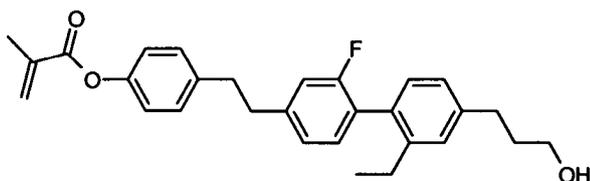


[0144] 3.00 g (6.09 mmol) Alkohol G, 37.2 mg (0.30 mmol) 4-(Dimethyl-amino)-pyridin und 0.72 ml (8.52 mmol) Methacrylsäure werden in 45 ml Dichlormethan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Es wird nun mit eine Lösung von 1.51 ml (8.52 mmol) 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid in 20 ml Dichlormethan tropfenweise versetzt und auf RT erwärmen gelassen. Nach weiteren 2 Tagen Rühren bei RT und beendeter Umsetzung wird die Reaktionsmischung direkt mit Dichlormethan über Kieselgel chromatographiert und man erhält 2.6 g des Produktes mit 99% Reinheit (HPLC).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.85 (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)), 1.00 (t, 7.57 Hz, 3H, CH₃), 1.82 (m_c, 2H, CH₂), 1.99 (s, 3H, CH₃), 2.42 (q, 7.53, 2H), 2.64 (t, 7.93 Hz, 2H), 2.89 (s, 4H, Phenyl-CH₂-CH₂-Phenyl), 3.61 (t, 6.32 Hz, 2H), 5.67 (s, 1H), 6.27 (s, 1H), 6.64 (d, 11.9 Hz, 1H, arom.-H), 6.91 (dd, 1.53, 7.72 Hz, 1H, arom.-H), 6.98 (d, 8.5 Hz, 2H, arom.-H), 7.09-6.98 (m, 4H, arom.-H), 7.13 (d, 8.47 Hz, 2H, arom.-H).

8) Synthese von 2-Methylacrylsäure 4-{2-[2'-ethyl-2-fluor-4'-(3-hydroxy-propyl)-biphenyl-4-yl]-ethyl}-phenylester



[0145] 2.60 g (4.63 mmol) Silylether H wird in 56 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 2.66 ml (2 mol/l, 5.33 mmol) HCl tropfenweise versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und nach 3 Stunden mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung vorsichtig neutralisiert. Es wird mit MTB-Ether versetzt, extrahiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingengt. Das Rohprodukt wird mit Heptan/Essigsäure-ethylester über Kieselgel chromatographiert und die Produktfraktionen eingengt. Man erhält 1.3 g (67%) des Produktes als kristallinen Feststoff mit einer Reinheit von 99.9% (HPLC).

Phasen: T_g 15°C K 88°C I

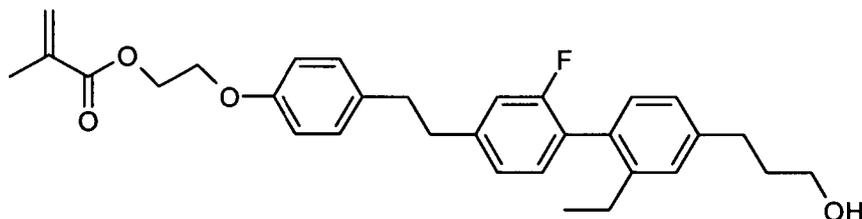
¹H NMR (500 MHz, DMSO-D₆)

δ = 1.00 (t, 7.57 Hz, 3H, CH₃), 1.76 (m_c, 2H), 2.07 (s, 3H, CH₃), 2.42 (q, 7.55 Hz, 2H), 2.64 (t, 7.92 Hz, 2H), 2.96 (s, 4H, Phenyl-CH₂-CH₂-Phenyl), 3.46 (q, 6.4 Hz, 2H), 4.46 (t, 5.15, 1H, OH), 5.89 (s, 1H), 6.27 (s, 1H), 6.64 (d, 11.9 Hz, 1H, arom.-H), 7.04 (d, 7.71 Hz, 1H, arom.-H), 7.15-7.06 (m, 3H, arom.-H), 7.21-7.16 (m, 4H, arom.-H), 7.32 (d, 8.54 Hz, 2H, arom.-H).

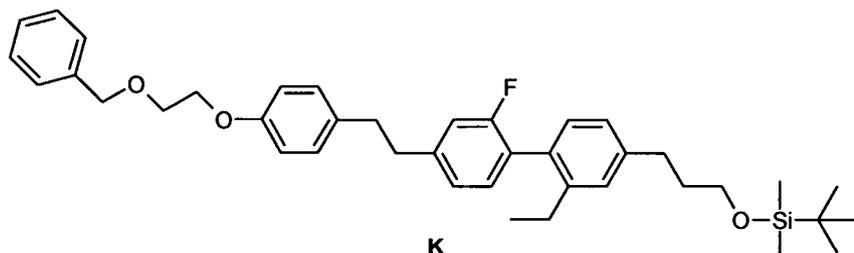
Beispiel 4

[0146]

2-Methacrylsäure 2-(4-{2-[2'-ethyl-2-fluor-4'-(3-hydroxy-propyl)-biphenyl-4-yl]-ethyl}-phenoxy)-ethylester



1) Synthese von 2-Methylacrylsäure 4-{2-[2'-ethyl-2-fluor-4'-(3-hydroxy-propyl)-biphenyl-4-yl]-ethyl}-phenyl ester H

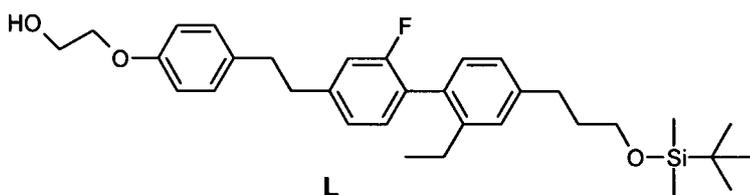


[0147] 8.20 g (16.5 mmol) Alkohol G (vgl. Beispiel oben) werden in 119 ml Ethylmethylketon gelöst und mit 5.69 g (41 mmol) Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend werden portionsweise 13.14 g (61.1 mmol) (2-Bromoethoxymethylbenzol) zugesetzt und für 48 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur (RT) abkühlen gelassen und filtriert und mit Aceton nachgewaschen. Die organischen Phasen werden eingengt und mit Toluol an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Man erhält 7.3 g des gewünschten Produktes.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.84 (s, 9H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 1.00 (t, 7.56 Hz, 3H, CH_3), 1.80 (m_c , 2H), 2.42 (q, 7.53 Hz, 2H), 2.63 (t, 7.92 Hz, 2H), 2.84 (s, 4H, Phenyl- CH_2 - CH_2 -Phenyl), 3.61 (t, 6.3 Hz, 2H), 3.76 (t, 4.84 Hz, 2H), 4.07 (t, 5.08 Hz, 2H), 4.57 (s, 2H), 6.68 (d, 8.6 Hz, 2H, arom.-H), 6.86 (dd, 10.61, 1.42 Hz, 1H, arom.-H), 6.89 (dd, 7.72, 1.56 Hz, 1H, arom.-H), 7.11-6.97 (m, 7H, arom.-H), 7.24-7.16 (m, 1H, arom.-H, überlagert mit Toluol) 7.32-7.25 (m, 3H, arom.-H, überlagert mit Toluol).

2) Synthese von 2-[4-(2-{4'-[3-(tert-Butyl-dimethyl-silanyloxy)-propyl]-2'-ethyl-2-fluor-biphenyl-4-yl}-ethyl)-phenoxy]-ethanol

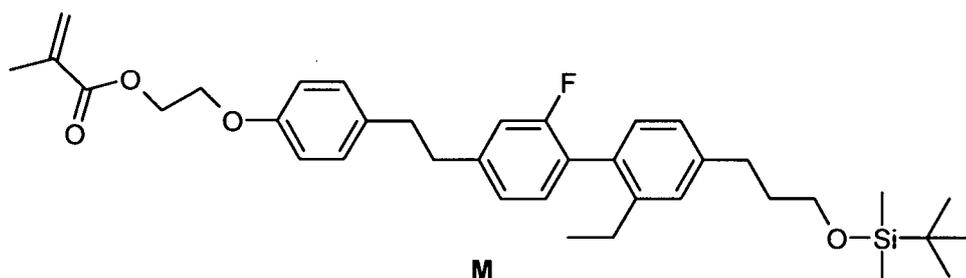


[0148] 6.4 g (10.0 mmol) an Benzylester K werden in 70 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 0.39 g (3.87 mmol) NEt_3 und 12.0 g Pd-C-5% (54% Wasser) versetzt. Anschließend wird mit 5 bar Wasserstoffdruck bei 50°C für 82 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und roh über Kieselgel mit Dichlormethan und MTB-Ether filtriert. Man erhält 5.5 g des gewünschten Produktes.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.85 (s, 9H, $\text{Si}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$), 1.00 (t, 7.57 Hz, 3H, CH_3), 1.82 (m_c , 2H), 1.92 (t, 6.25 Hz, 1H, OH), 2.42 (q, 7.52 Hz, 2H), 2.64 (t, 7.95 Hz, 2H), 2.85 (s, 4H, Phenyl- CH_2 - CH_2 -Phenyl), 3.61 (t, 6.3 Hz, 2H), 3.89 (m, 2H), 4.07 (t, 4.64 Hz, 2H), 6.78 (d, 8.5 Hz, 2H, arom.-H), 6.86 (d, 10.69, 1H, arom.-H), 6.89 (d, 7.74 Hz, 1H, arom.-H), 7.07-6.98 (m, 6H, arom.-H).

3) Synthese von 2-Methyl-acrylsäure 2-[4-(2-{4'-[3-(tert-butyl-dimethyl-silyloxy)-propyl]-2'-ethyl-2-fluor-biphenyl-4-yl}-ethyl)-phenoxy]-ethyl ester J

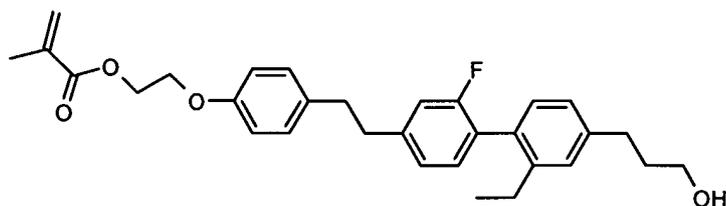


[0149] 5.60 g (10.4 mmol) Alkohol M, 5.19 ml (61.5 mmol) Methacrylsäure und 62.6 mg (0.512 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin werden in 45 ml Dichlormethan (DCM) gelöst und auf 0°C gekühlt. Es wird nun mit 10.87 ml (61.5 mmol) EDC versetzt (gelöst in 30 ml DCM) und für 48 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird direkt über 250 g Kieselgel mit DCM chromatographiert und die Produktfraktionen unter Vakuum eingeeengt. Man erhält 5.6 g des gewünschten Produktes.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

δ = 0.00 ppm (s, 6H, Si(CH₃)₂), 0.85 (s, 9H, Si(C(CH₃)₃)), 1.00 (t, 7.57 Hz, 3H, CH₃), 1.81 (m_c, 2H), 1.89 (s, 3H), 2.42 (q, 7.54 Hz, 2H), 2.64 (t, 7.94 Hz, 2H), 2.85 (s, 4H, Phenyl-CH₂-CH₂-Phenyl), 3.61 (t, 6.3 Hz, 2H), 4.14 (t, 4.8 Hz, 2H), 4.42 (t, 5.02 Hz, 2H), 5.51 (s, 1H), 6.07 (s, 1H), 6.78 (d, 8.6 Hz, 2H, arom.-H), 6.86 (dd, 10.57, 1.33 Hz, 1H, arom.-H), 6.89 (dd, 7.74, 1.48 Hz, 1H, arom.-H), 7.1-6.97 (m, 6H, arom.-H).

4) Synthese von 2-Methyl-Acrylsäure 2-(4-{2-[2'-ethyl-2-fluor-4'-(3-hydroxy-propyl)-biphenyl-4-yl]-ethyl}-phenoxy)-ethylester



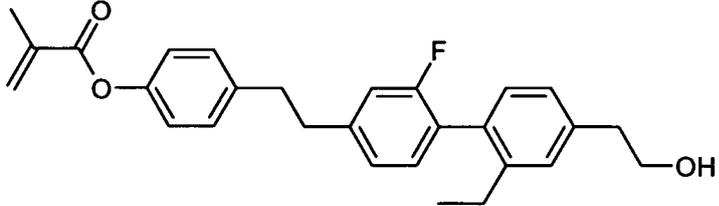
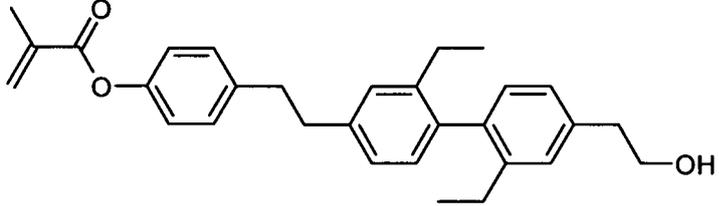
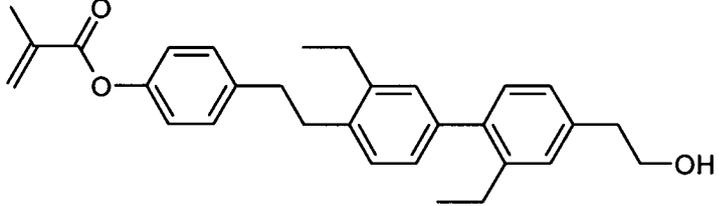
[0150] 5.60 g (9.30 mmol) Methacrylsäureester M werden in 112 ml Tetrahydrofuran (THF) gelöst, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit 5.27 ml (10.5 mmol/2 N) Salzsäure versetzt. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmen gelassen und 3 h gerührt. Nach vollständiger Umsetzung wird vorsichtig mit NaHCO₃ Lösung neutralisiert und das Produkt mehrfach mit MTB-Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das Reaktionsprodukt wird mit Heptan/Essigsäureethylester über Kieselgel chromatographiert und die Produktfraktionen unter Vakuum eingeeengt. Anschließend wird das Produkt bei 40°C und 1.6·10⁻⁴ bar für 3 Stunden getrocknet, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Man erhält 3.6 g des gewünschten Produktes.

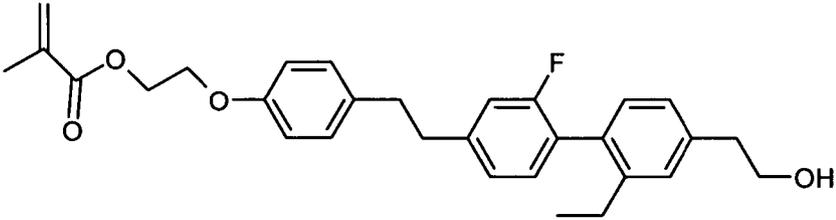
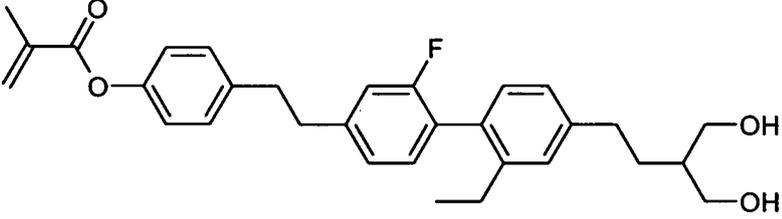
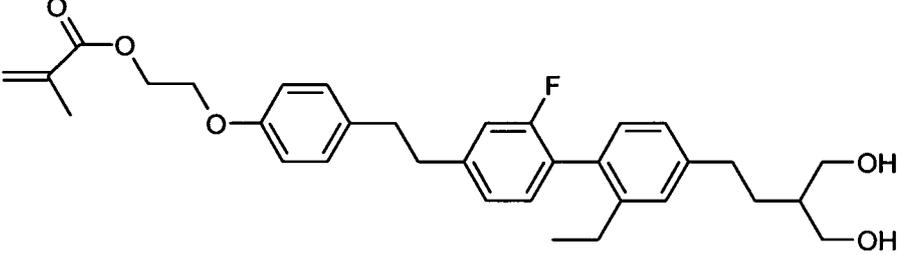
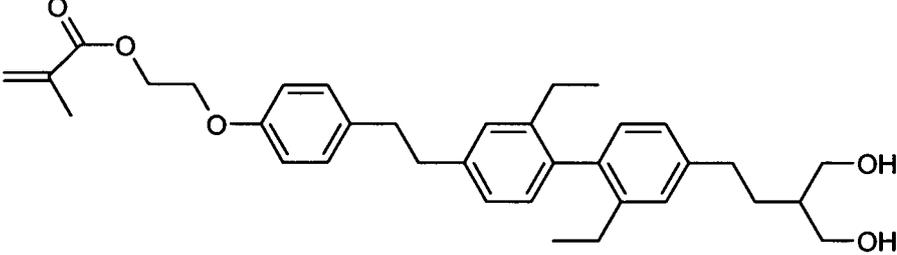
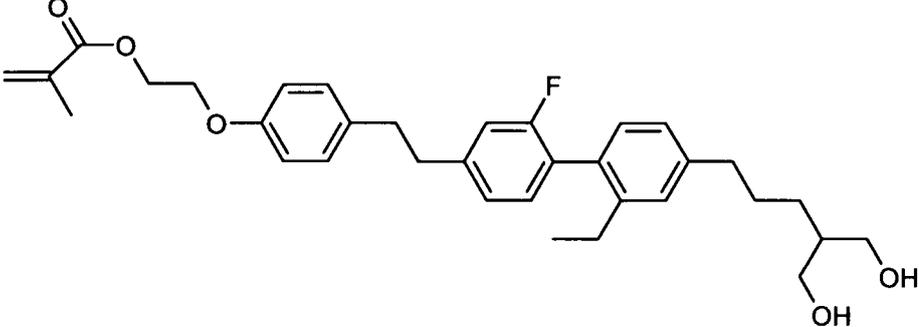
Phasen: Tg -24°C I

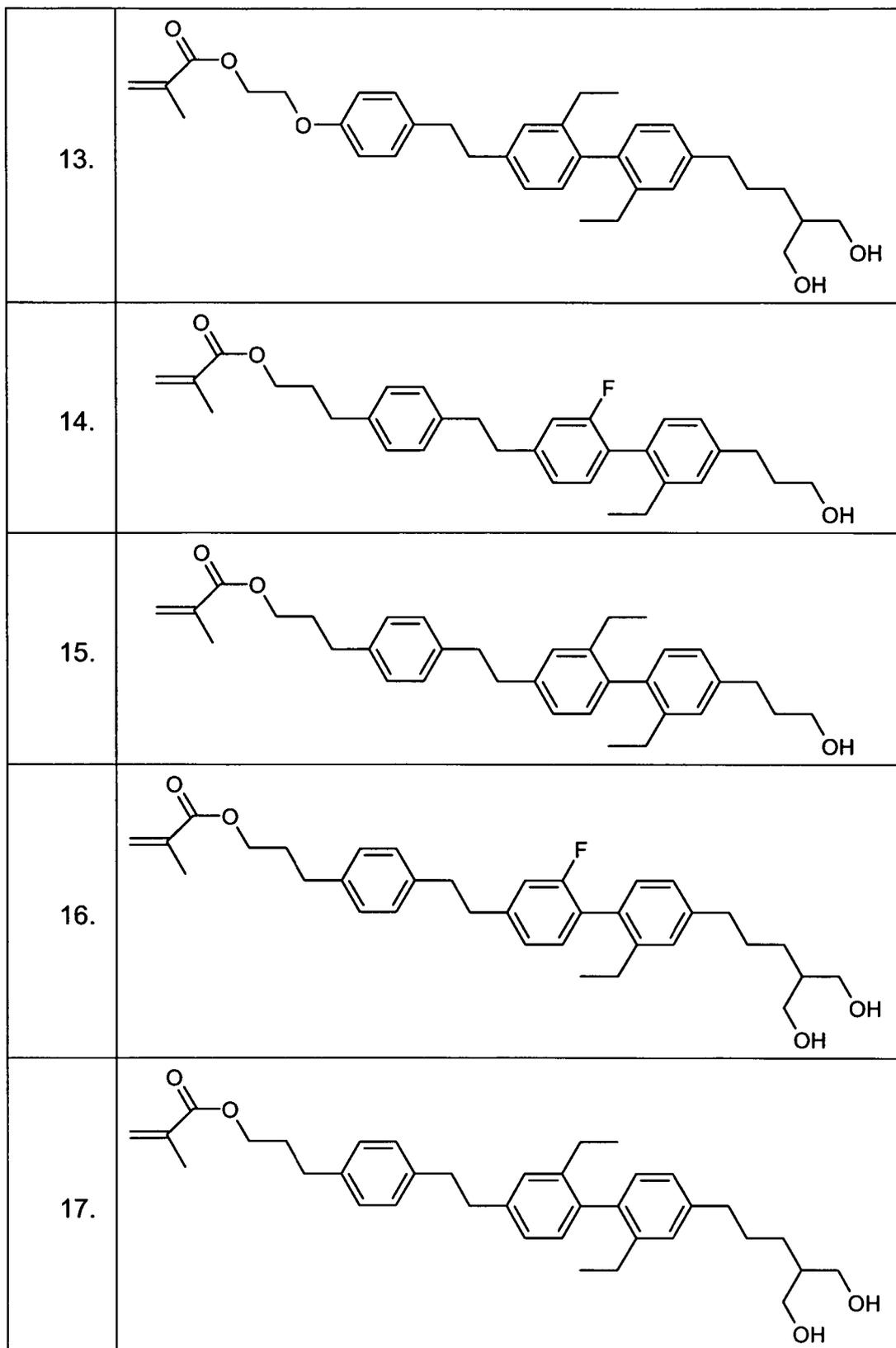
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃)

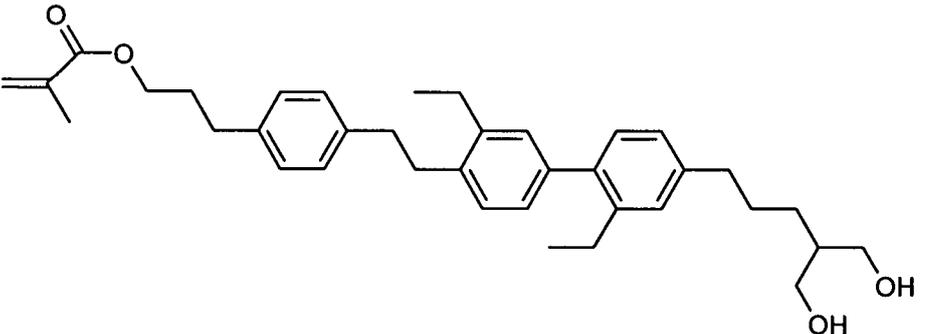
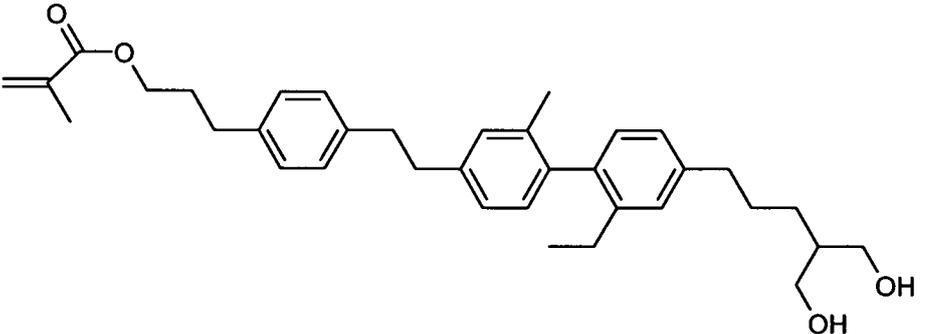
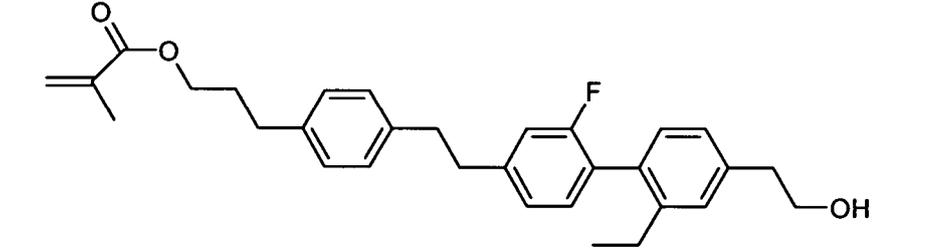
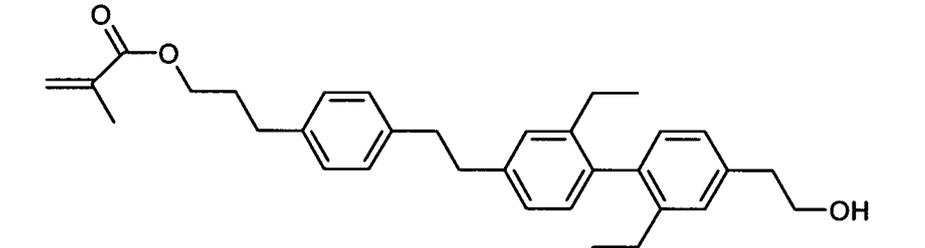
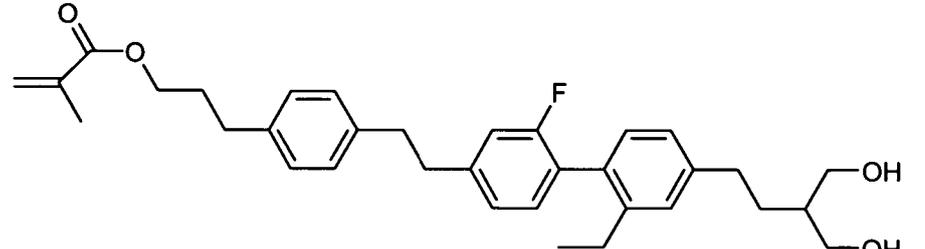
δ = 1.10 (t, 7.57 Hz, 3H, CH₃), 1.32 (s, 1H, OH), 1.81 (m_c, 2H), 1.98 (m_c, 5H), 2.53 (q, 7.54 Hz, 2H), 2.77 (t, 7.92 Hz, 2H), 2.95 (s, 4H, Phenyl-CH₂-CH₂-Phenyl), 3.76 (t, 6.42 Hz, 2H), 4.24 (t, 4.75 Hz, 2H), 4.52 (t, 5.0 Hz, 2H), 5.61 (s, 1H), 6.17 (s, 1H), 6.88 (d, 8.56 Hz, 2H, arom.-H), 6.96 (dd, 10.56, 1.01 Hz, 1H, arom.-H), 7.04 (d, 7.75, 1.29 Hz, 1H, arom.-H), 7.2-7.08 (m, 6H, arom.-H).

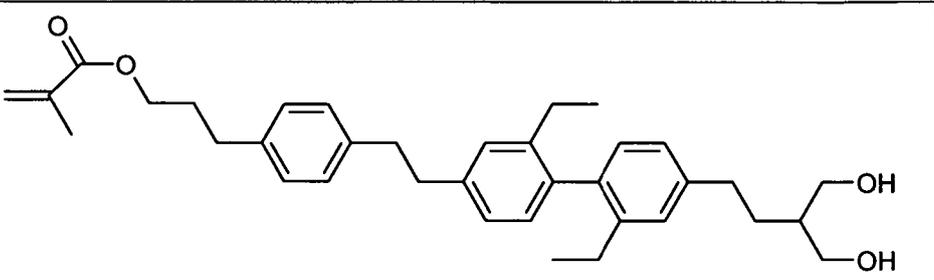
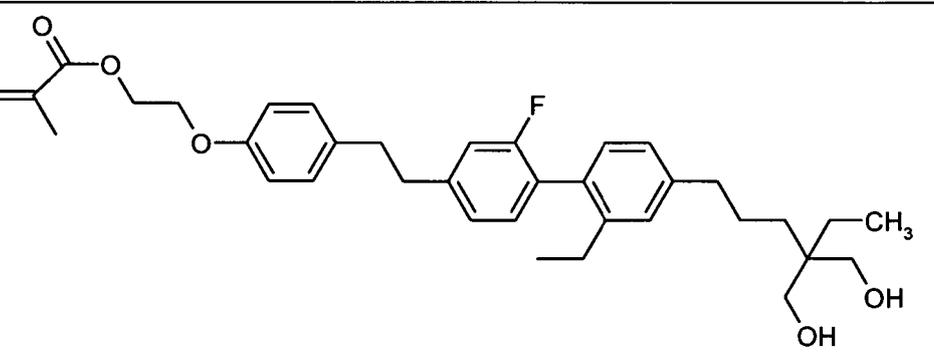
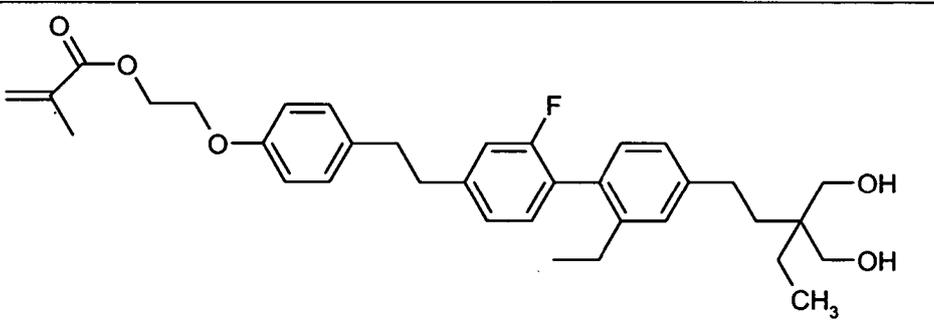
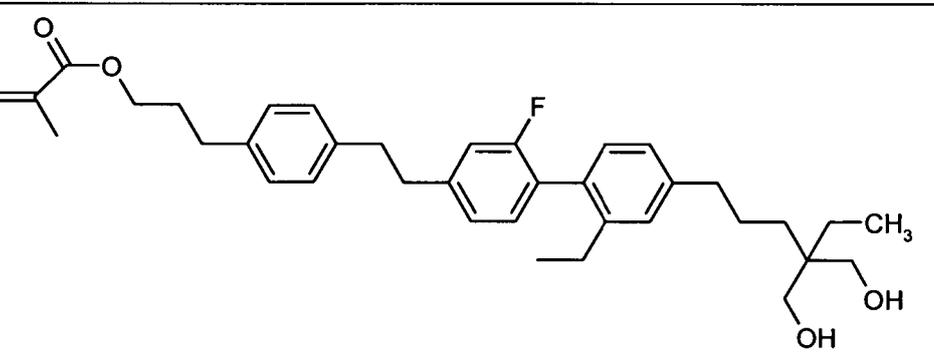
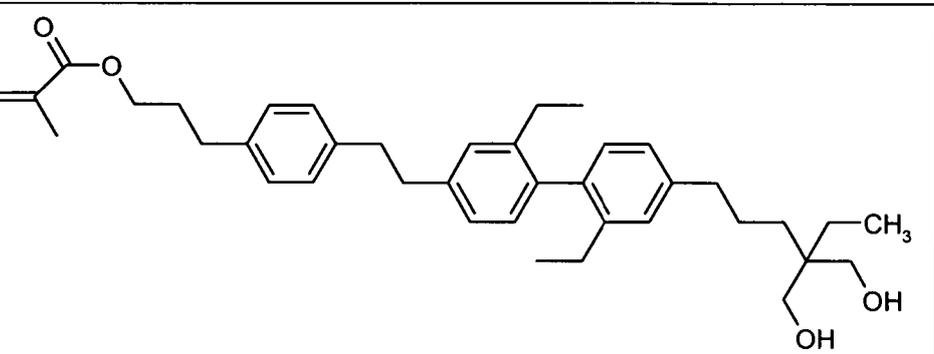
[0151] Analog zu den obigen Beispielen werden die folgenden Beispielverbindungen hergestellt:

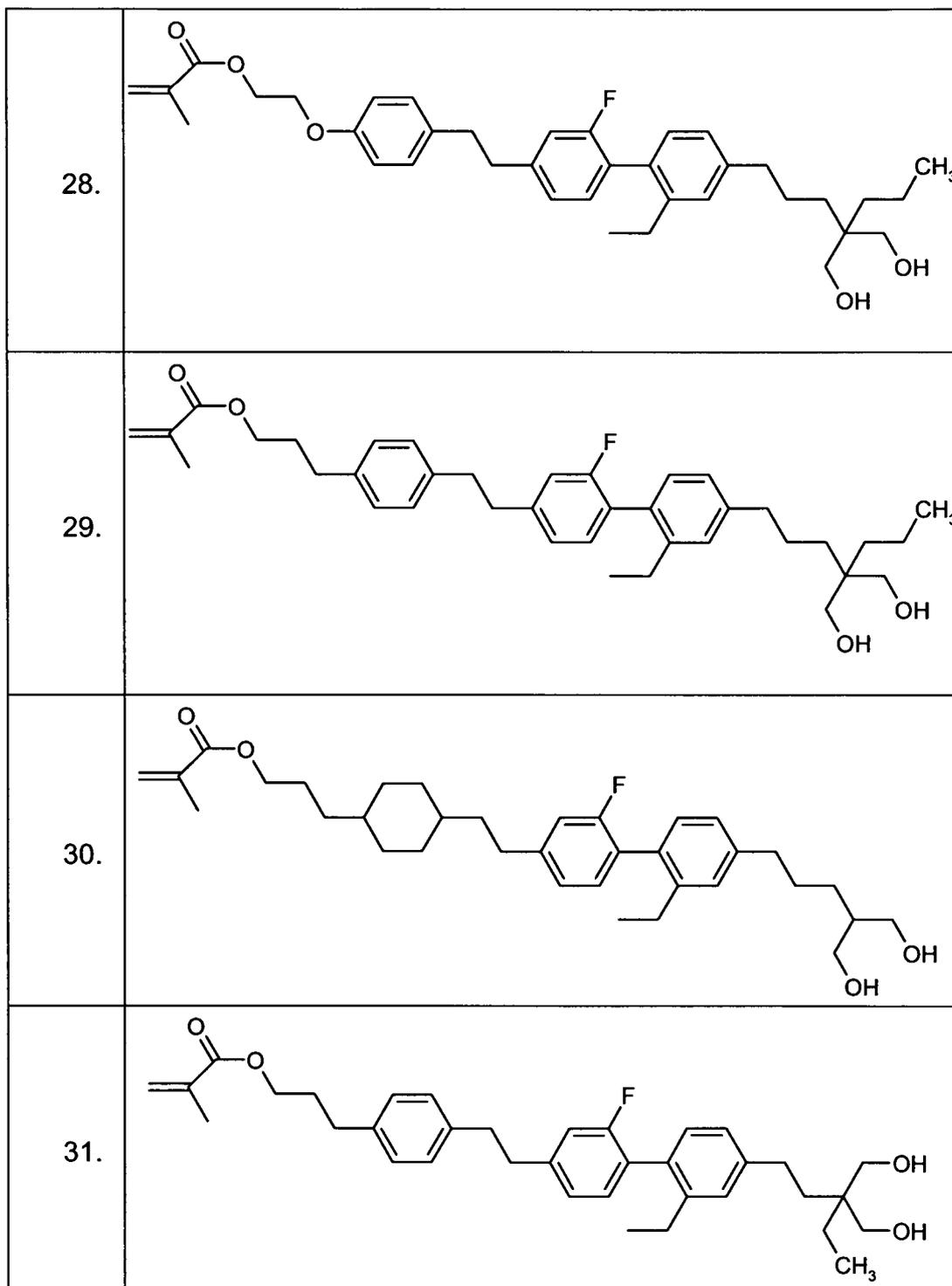
Nr.	Struktur der Beispielverbindung
5.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1)CCc2ccc(cc2)c3ccc(cc3)CCO</chem>
6.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1)CCc2ccc(cc2)CCc3ccc(cc3)CCO</chem>
7.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1)CCc2ccc(cc2)CCc3ccc(cc3)CCO</chem>

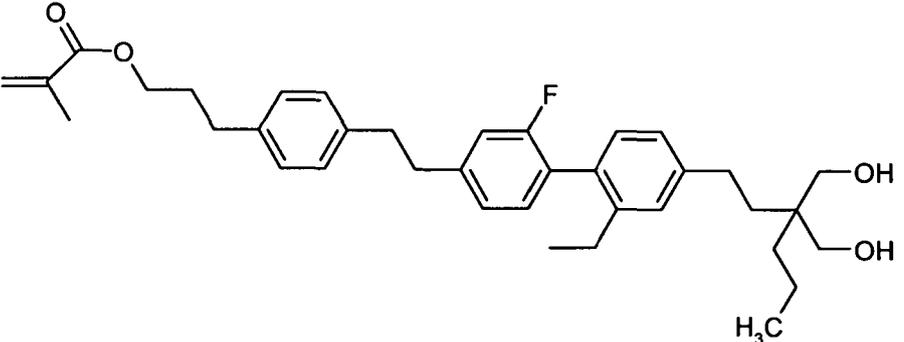
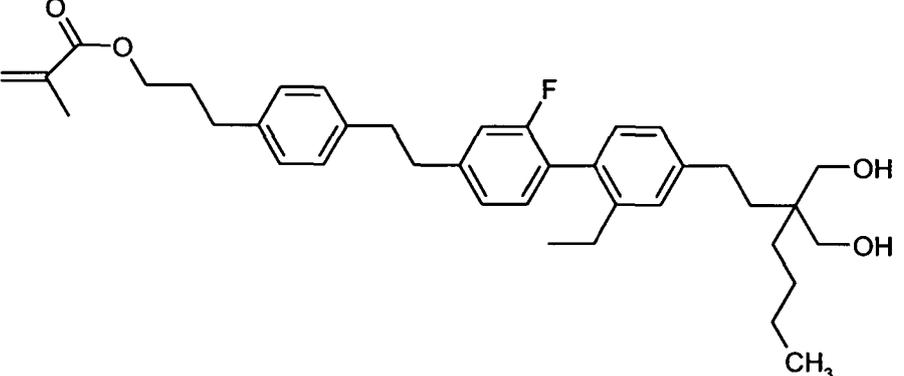
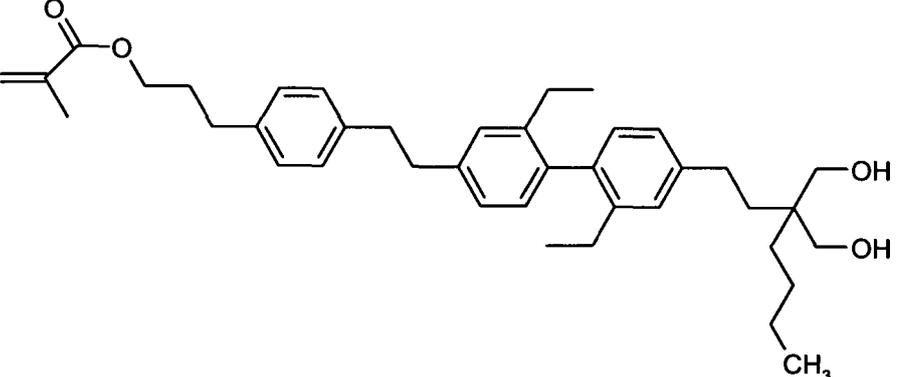
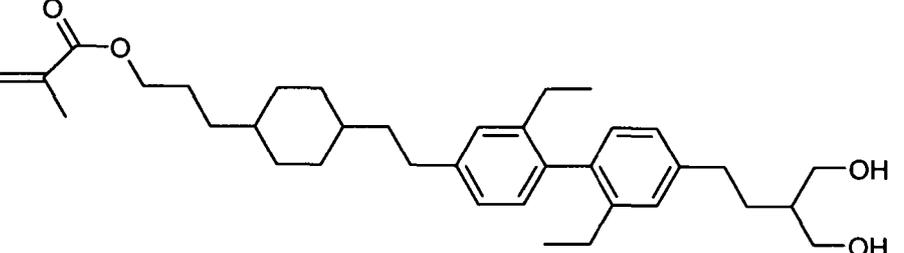
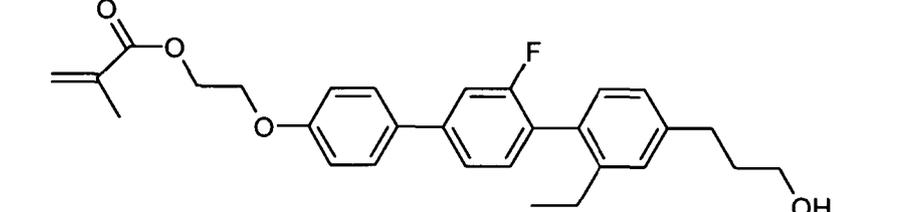
8.	
9.	
10.	
11.	
12.	

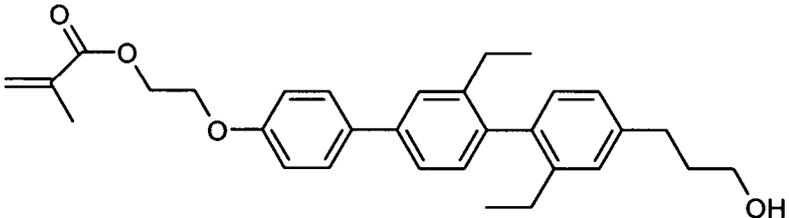
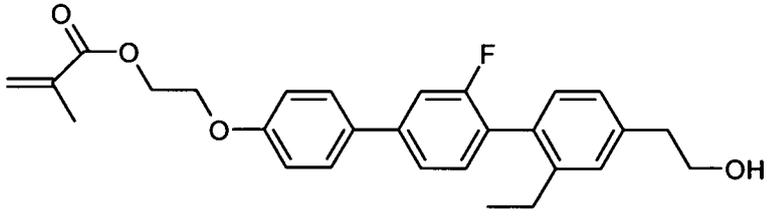
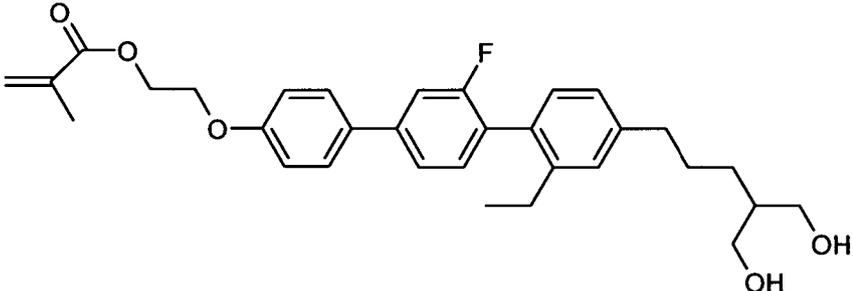
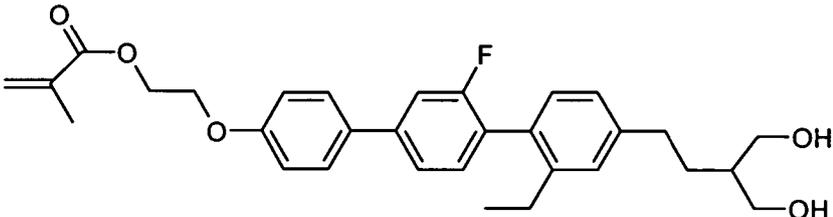
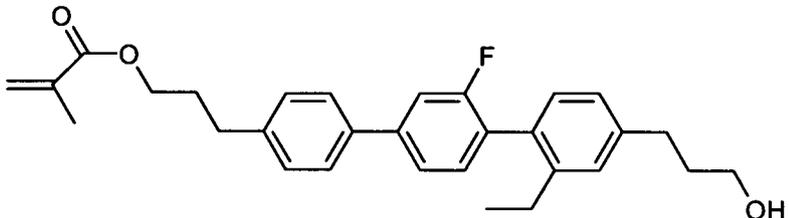
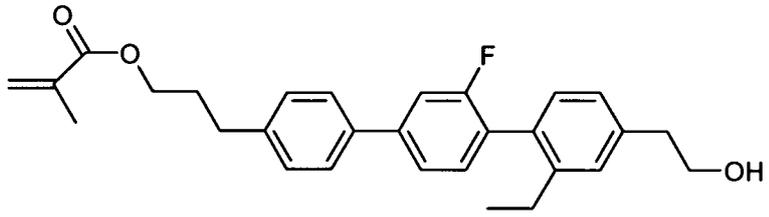


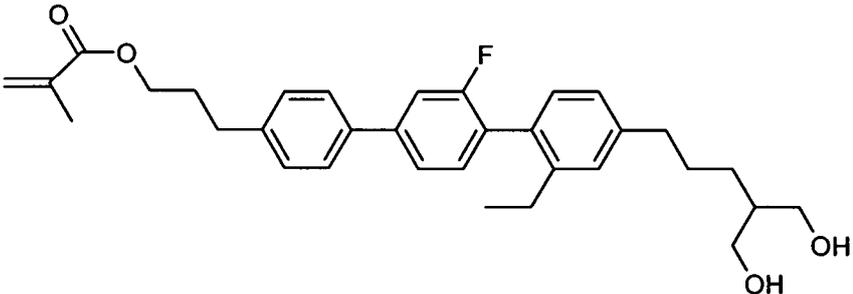
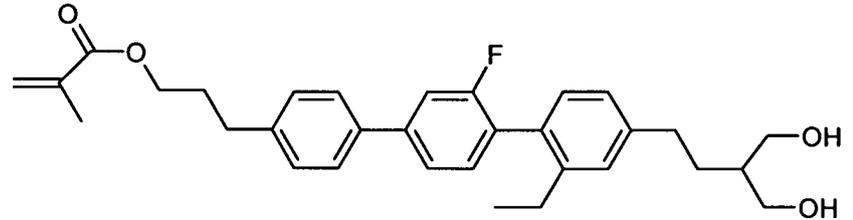
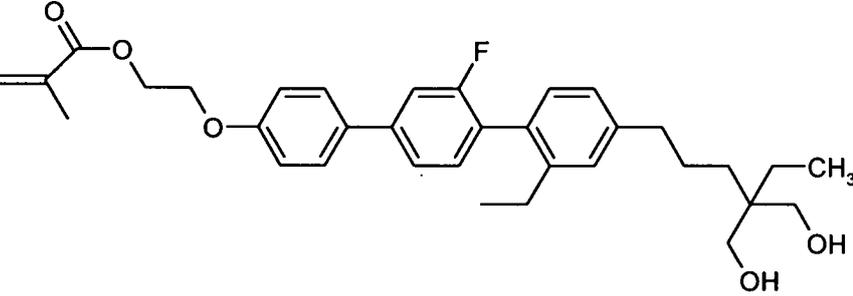
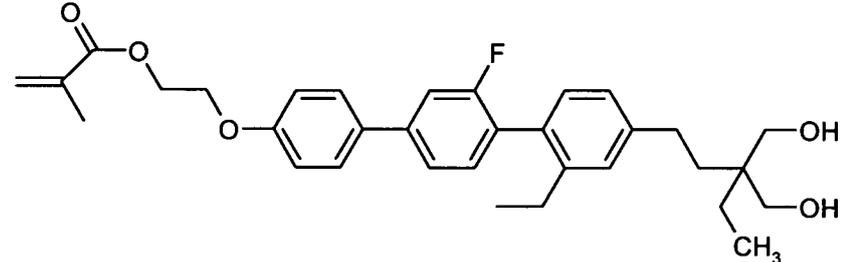
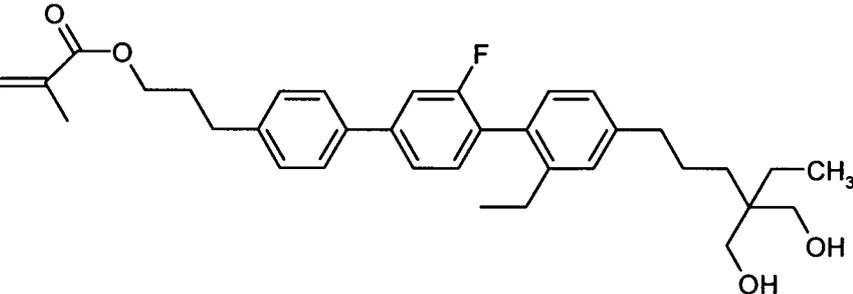
18.	
19.	
20.	
21.	
22.	

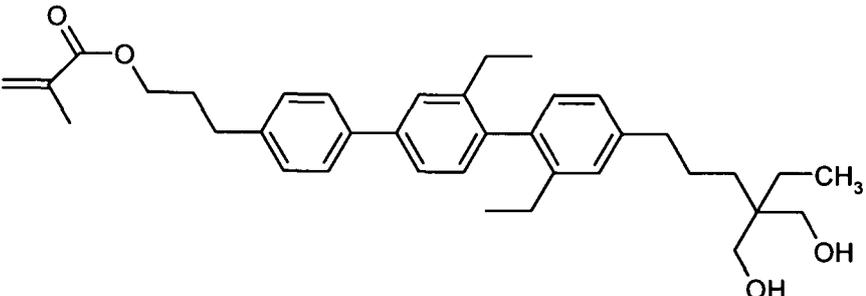
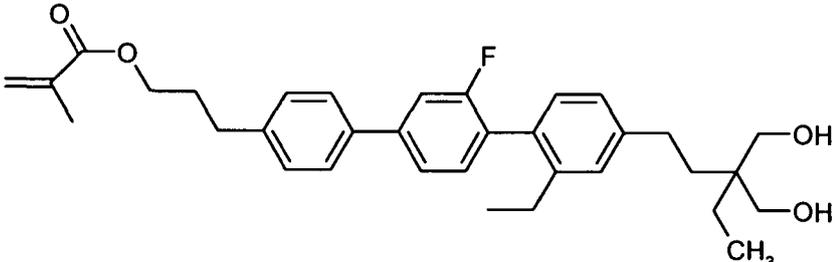
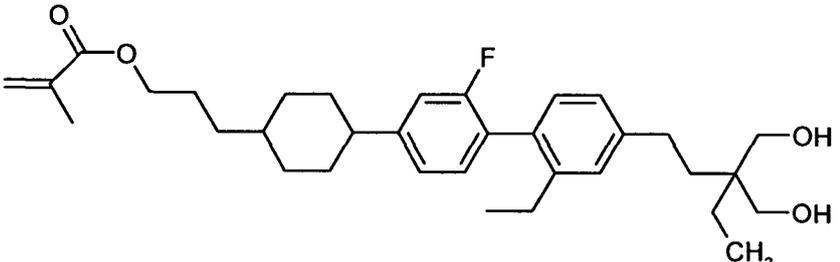
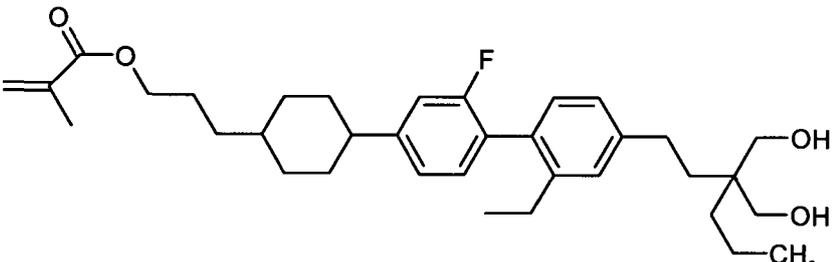
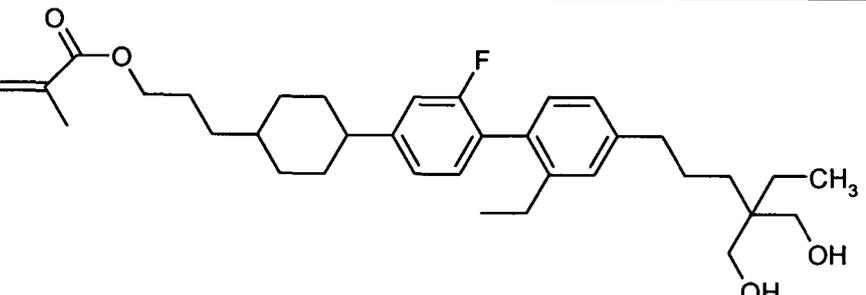
23.	
24.	
25.	
26.	
27.	

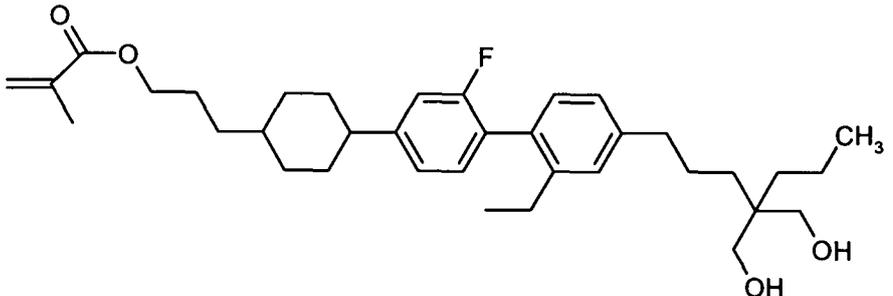
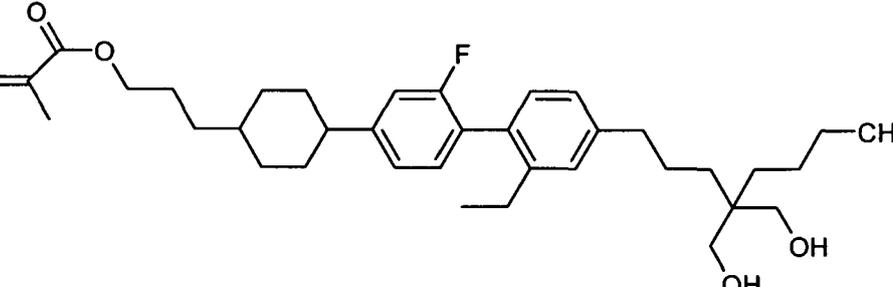
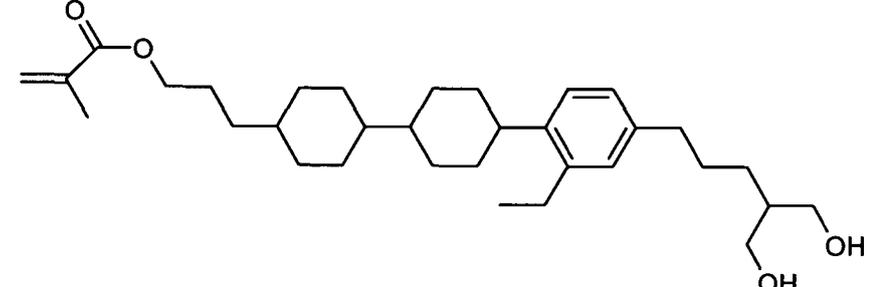
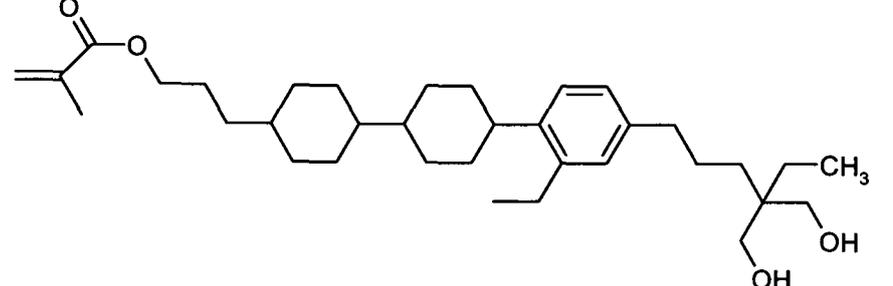
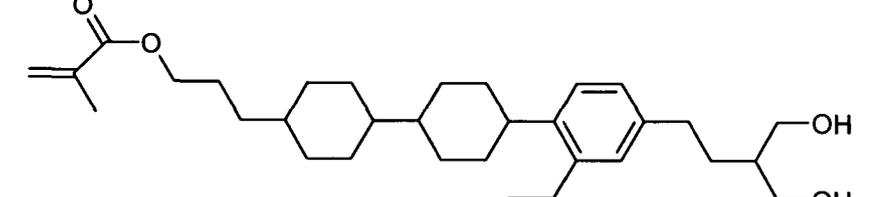


32.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)CCc2ccc(F)c(c2)C3=CC=CC=C3C3(O)C(O)C3C</chem>
33.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)CCc2ccc(F)c(c2)C3=CC=CC=C3C3(O)C(O)CC3</chem>
34.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)CCc2ccc(CC)c(c2)C3=CC=CC=C3C3(O)C(O)CC3</chem>
35.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)CCc2ccc(CC)c(c2)C3=CC=CC=C3C3(O)C(O)CC3</chem>
36.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCOc1ccc(cc1)C2=CC=CC=C2C2(O)C(O)CC2</chem>

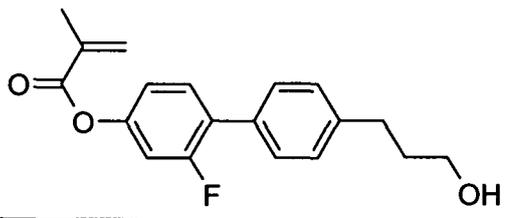
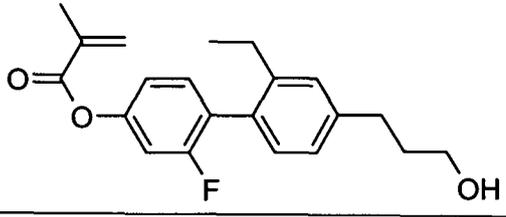
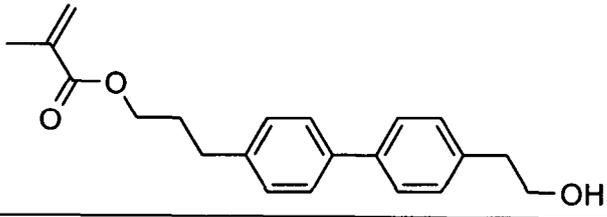
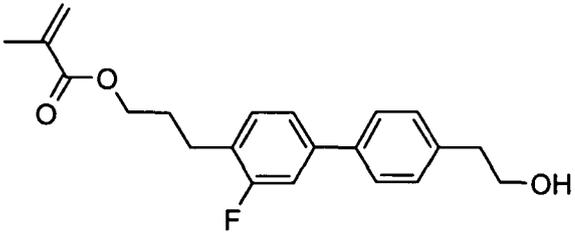
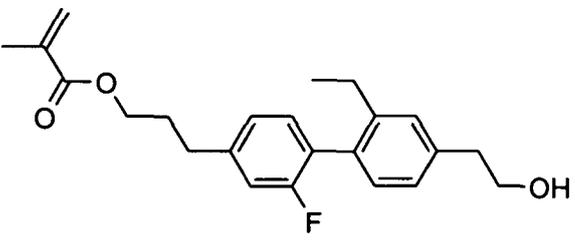
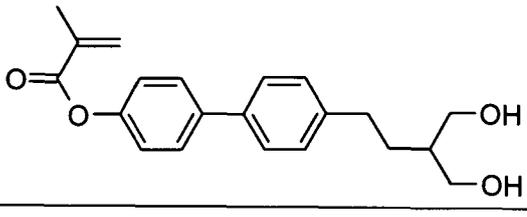
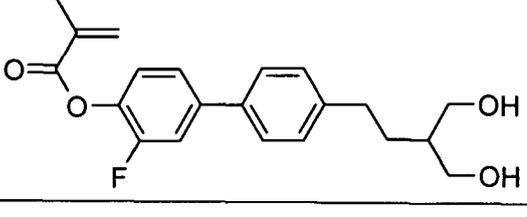
37.	
38.	
39.	
40.	
41.	
42.	

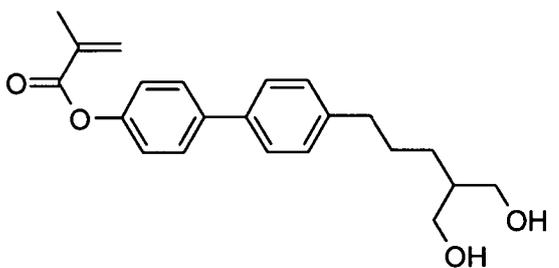
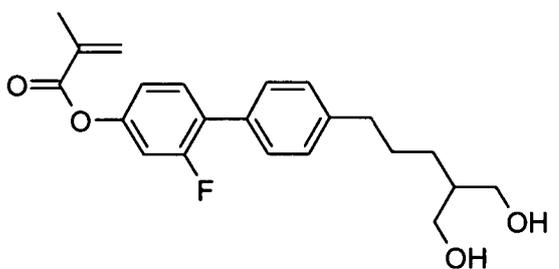
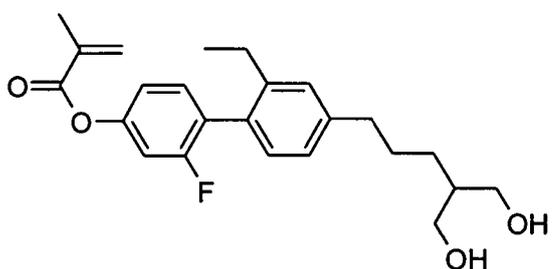
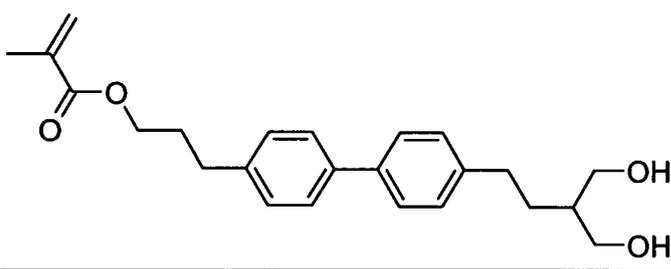
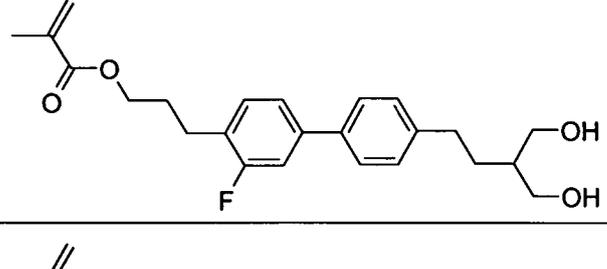
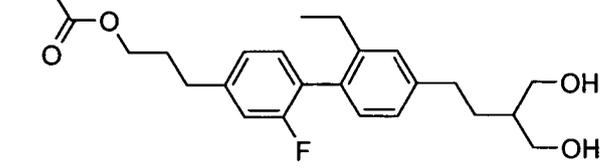
43.	
44.	
45.	
46.	
47.	

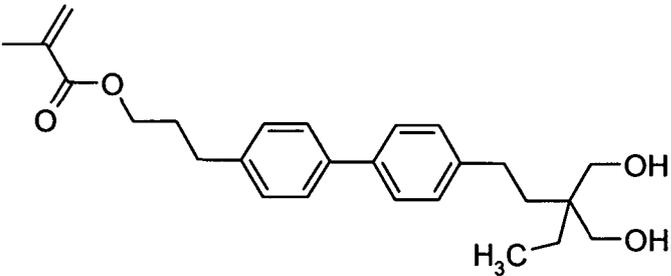
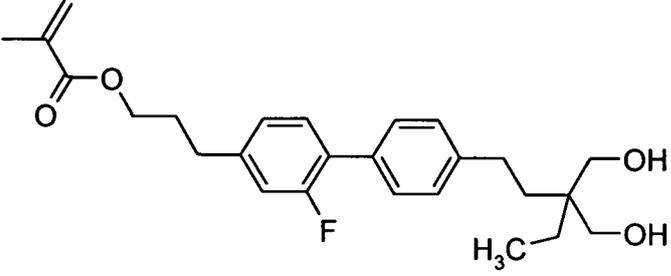
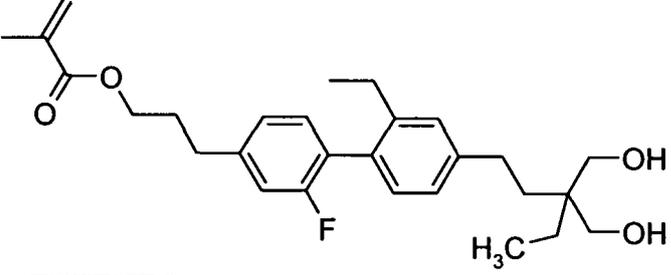
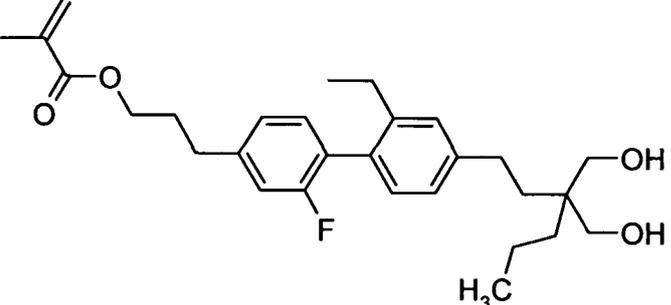
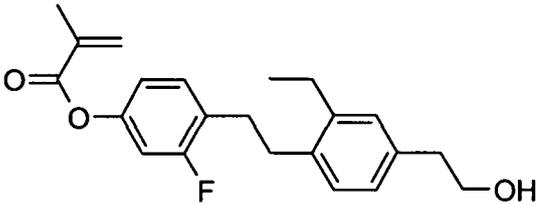
48.	
49.	
50.	
51.	
52.	

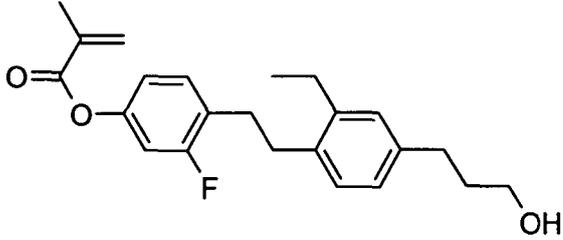
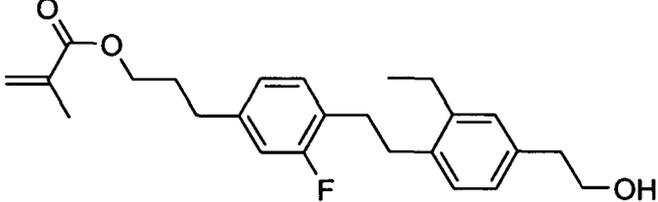
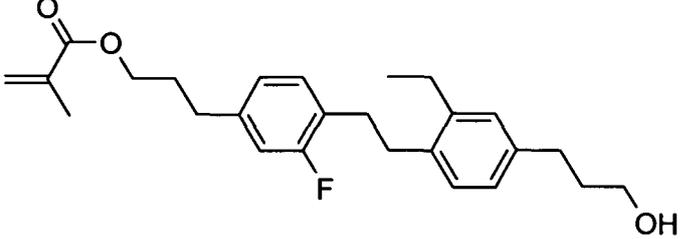
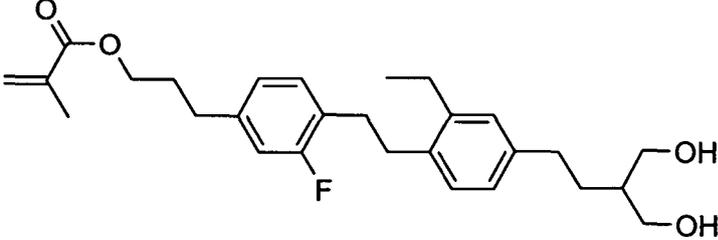
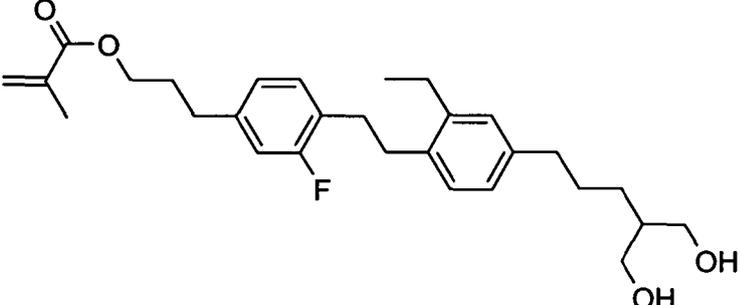
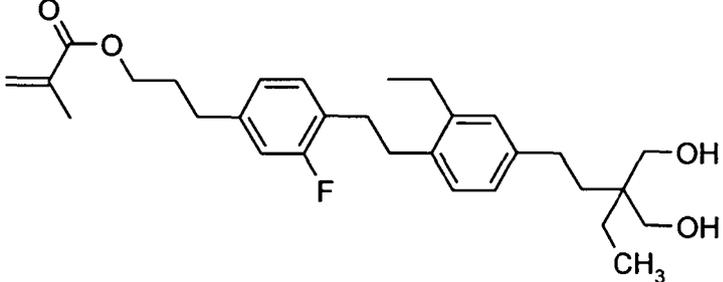
53.	
54.	
55.	
56.	
57.	

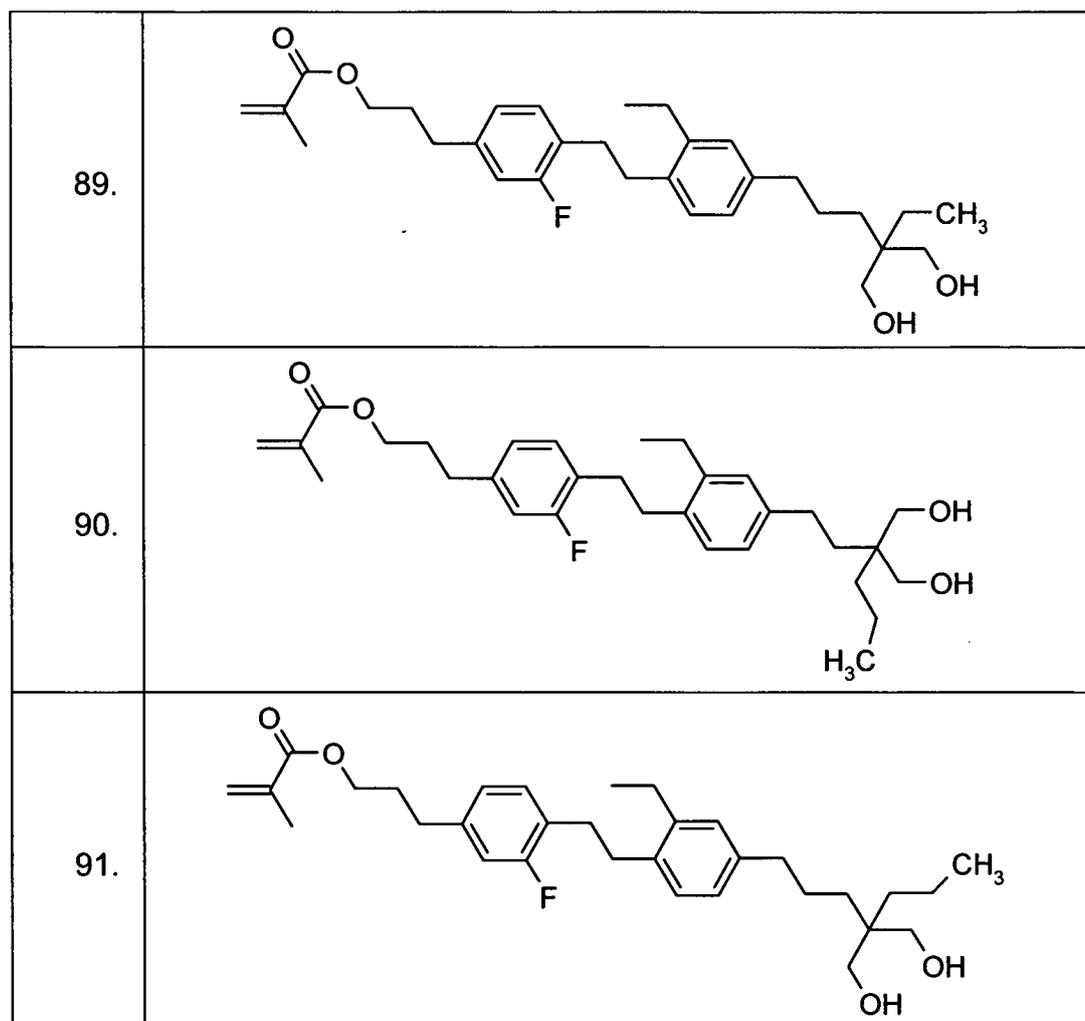
58.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCCC1CCC(CC1)C2CCCCC2C3=CC=C(C=C3)C(CC)C4CC(O)CO</chem>
59.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCCC1CCC(CC1)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)C(CC)C4CC(O)CO</chem>
60.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCCC1CCC(CC1)C2=CC=C(C=C2)C3=CC=C(C=C3)C(CC)C4CC(O)C(O)CO</chem>
61.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)CCO</chem>
62.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCc1cc(F)c(cc1)-c2ccc(cc2)CCO</chem>
63.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCc1cc(F)c(cc1)-c2ccc(cc2)CCc3ccc(cc3)CCO</chem>
64.	<chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)CCCO</chem>

65.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CCO)F</chem>
66.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CCO)CC</chem>
67.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CCO)</chem>
68.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CCO)F</chem>
69.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CCO)CC</chem>
70.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CC(O)CO)</chem>
71.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1-c1ccc(cc1)CC(O)CO)F</chem>

72.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>
73.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>
74.	 <chem>CC(=C)C(=O)Oc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>
75.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>
76.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>
77.	 <chem>CC(=C)C(=O)OCCc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)CCCOCC(O)CO</chem>

78.	 <chem>CC(=O)OCCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)C(C)(O)CC</chem>
79.	 <chem>CC(=O)OCCc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)C(C)(O)CC</chem>
80.	 <chem>CC(=O)OCCc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)CC(C)(O)CC</chem>
81.	 <chem>CC(=O)OCCc1ccc(cc1F)-c2ccc(cc2)C(C)C(C)(O)CC</chem>
82.	 <chem>CC(=O)OCc1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)CCO</chem>

83.	
84.	
85.	
86.	
87.	
88.	



B) Mischungsbeispiele

[0152] Zur Herstellung von erfindungsgemäßen FK-Medien werden die folgenden flüssigkristallinen Mischungen bestehend aus niedermolekularen Komponenten in den angegebenen prozentualen Gewichtsanteilen verwendet (Akronyme vgl. Tabelle A und B oben).

H1: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O2	15.50%	Klärpunkt [°C]:	75.1
CCY-3-O3	8.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.098
CCY-4-O2	10.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CPY-2-O2	5.50%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.4
CPY-3-O2	11.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.4
CCH-34	9.25%	K_1 [pN, 20°C]:	13.1
CCH-23	24.50%	K_3 [pN, 20°C]:	13.3
PYP-2-3	8.75%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	113
PCH-301	7.00%	V_0 [20°C, V]:	2.22

H2: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O4	14.00%	Klärpunkt [°C]:	80.0
CCY-3-O2	9.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.090
CCY-3-O3	9.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.3

CPY-2-O2	10.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.4
CPY-3-O2	10.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.7
CCY-3-1	8.00%	K_1 [pN, 20°C]:	15.1
CCH-34	9.00%	K_3 [pN, 20°C]:	14.6
CCH-35	6.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	140
PCH-53	10.00%	V_0 [20°C, V]:	2.23
CCH-301	6.00%		
CCH-303	9.00%		

H3: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CC-3-V1	9.00%	Klärpunkt [°C]:	74.7
CCH-23	18.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.098
CCH-34	3.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.4
CCH-35	7.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCP-3-1	5.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.9
CCY-3-O2	11.50%	K_1 [pN, 20°C]:	14.9
CPY-2-O2	8.00%	K_3 [pN, 20°C]:	15.9
CPY-3-O2	11.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	108
CY-3-O2	15.50%	V_0 [20°C, V]:	2.28
PY-3-O2	11.50%		

H4: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CC-3-V	37.50%	Klärpunkt [°C]:	74.8
CC-3-V1	2.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.099
CCY-4-O2	14.50%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-2.9
CPY-2-O2	10.50%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.7
CPY-3-O2	9.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.6
CY-3-O2	15.00%	K_1 [pN, 20°C]:	12.2
CY-3-O4	4.50%	K_3 [pN, 20°C]:	13.4
PYP-2-4	5.50%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	92
PPGU-3-F	1.00%	V_0 [20°C, V]:	2.28

H5: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CCH-23	20.00%	Klärpunkt [°C]:	74.8
CCH-301	6.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.105
CCH-34	6.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.2
CCP-3-1	3.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCY-3-O2	11.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.8
CPY-2-O2	12.00%	K_1 [pN, 20°C]:	12.7
CPY-3-O2	11.00%	K_3 [pN, 20°C]:	13.6
CY-3-O2	14.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	120
CY-3-O4	4.00%	V_0 [20°C, V]:	2.16
PCH-301	4.00%		
PYP-2-3	9.00%		

H6: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CC-4-V	17.00%	Klärpunkt [°C]:	106.1
CCP-V-1	15.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.120
CCPC-33	2.50%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.6
CCY-3-O2	4.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCY-3-O3	5.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	7.0
CCY-4-O2	5.00%	K_1 [pN, 20°C]:	16.8
CLY-3-O2	3.50%	K_3 [pN, 20°C]:	17.3
CLY-3-O3	2.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	207
CPY-2-O2	8.00%	V_0 [20°C, V]:	2.33
CPY-3-O2	10.00%		
CY-3-O4	17.00%		
PYP-2-3	11.00%		

H7: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O2	15.00%	Klärpunkt [°C]:	75.5
CCY-4-O2	9.50%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.108
CCY-5-O2	5.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CPY-2-O2	9.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.5
CPY-3-O2	9.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.5
CCH-34	9.00%	K_1 [pN, 20°C]:	12.9
CCH-23	22.00%	K_3 [pN, 20°C]:	13.0
PYP-2-3	7.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	115
PYP-2-4	7.50%	V_0 [20°C, V]:	2.20
PCH-301	7.00%		

H8: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O2	15.00%	Klärpunkt [°C]:	74.7
CY-5-O2	6.50%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.108
CCY-3-O2	11.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CPY-2-O2	5.50%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.6
CPY-3-O2	10.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.6
CC-3-V	28.50%	K_1 [pN, 20°C]:	12.9
CC-3-V1	10.00%	K_3 [pN, 20°C]:	15.7
PYP-2-3	12.50%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	97
PPGU-3-F	0.50%	V_0 [20°C, V]:	2.42

H9: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CCH-35	9.50%	Klärpunkt [°C]:	79.1
CCH-501	5.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.091
CCY-2-1	9.50%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.6
CCY-3-1	10.50%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.5
CCY-3-O2	10.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	7.1

CCY-5-O2	9.50%	K_1 [pN, 20°C]:	14.6
CPY-2-O2	12.00%	K_3 [pN, 20°C]:	14.5
CY-3-O4	9.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	178
CY-5-O4	11.00%	V_0 [20°C, V]:	2.12
PCH-53	13.50%		

H10: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

BCH-32	4.00%	Klärpunkt [°C]:	74.8
CC-3-V1	8.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.106
CCH-23	13.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.5
CCH-34	7.00%	$\epsilon_{ }$ [1 kHz, 20°C]:	3.6
CCH-35	7.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	7.1
CCY-3-O2	13.00%	K_1 [pN, 20°C]:	14.8
CPY-2-O2	7.00%	K_3 [pN, 20°C]:	15.8
CPY-3-O2	12.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	115
CY-3-O2	12.00%	V_0 [20°C, V]:	2.23
PCH-301	2.00%		
PY-3-O2	15.00%		

H11: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O4	22.00%	Klärpunkt [°C]:	86.9
CY-5-O4	12.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.111
CCY-3-O2	6.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-4.9
CCY-3-O3	6.00%	$\epsilon_{ }$ [1 kHz, 20°C]:	3.8
CCY-4-O2	6.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	8.7
CPY-2-O2	10.00%	K_1 [pN, 20°C]:	14.9
CPY-3-O2	10.00%	K_3 [pN, 20°C]:	15.9
PYP-2-3	7.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	222
CC-3-V1	7.00%	V_0 [20°C, V]:	1.91
CC-5-V	10.00%		
CCPC-33	2.00%		
CCPC-35	2.00%		

H12: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CY-3-O4	12.00%	Klärpunkt [°C]:	86.0
CY-5-O2	10.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.110
CY-5-O4	8.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-5.0
CCY-3-O2	8.00%	$\epsilon_{ }$ [1 kHz, 20°C]:	3.8
CCY-4-O2	7.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	8.8
CCY-5-O2	6.00%	K_1 [pN, 20°C]:	14.7
CCY-2-1	8.00%	K_3 [pN, 20°C]:	16.0
CCY-3-1	7.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	250
CPY-3-O2	9.00%	V_0 [20°C, V]:	1.90

CPY-3-O2	9.00%
BCH-32	6.00%
PCH-53	10.00%

H13: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CC-3-V1	10.25%	Klärpunkt [°C]:	74.7
CCH-23	18.50%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.103
CCH-35	6.75%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.1
CCP-3-1	6.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.4
CCY-3-1	2.50%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.4
CCY-3-O2	12.00%	K_1 [pN, 20°C]:	15.4
CPY-2-O2	6.00%	K_3 [pN, 20°C]:	16.8
CPY-3-O2	9.75%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	104
CY-3-O2	11.50%	V_0 [20°C, V]:	2.46
PP-1-2V1	3.75%		
PY-3-O2	13.00%		

H14: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon < 0$)

CC-3-V	27.50%	Klärpunkt [°C]:	74.7
CC-3-V1	10.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.104
CCH-35	8.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	-3.0
CCY-3-O2	9.25%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	3.4
CLY-3-O2	10.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	6.4
CPY-3-O2	11.75%	K_1 [pN, 20°C]:	15.3
PY-3-O2	14.00%	K_3 [pN, 20°C]:	16.2
PY-4-O2	9.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	88
PYP-2-4	0.50%	V_0 [20°C, V]:	2.44

H15: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon > 0$)

CC-4-V	10.00%	Klärpunkt [°C]:	77.0
CC-5-V	13.50%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.113
PGU-3-F	6.50%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	19.2
ACQU-2-F	10.00%	ϵ_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	23.8
ACQU-3-F	12.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	4.6
PUQU-3-F	11.00%	K_1 [pN, 20°C]:	11.5
CCP-V-1	12.00%	K_3 [pN, 20°C]:	11.1
APUQU-2-F	6.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	122
APUQU-3-F	7.00%	V_0 [20°C, V]:	0.81
PGUQU-3-F	8.00%		
CPGU-3-OT	4.00%		

H16: Nematische Hostmischung ($\Delta\varepsilon > 0$)

PGU-2-F	3.50%	Klärpunkt [°C]:	77.0
PGU-3-F	7.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.105
CC-3-V1	15.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	7.2
CC-4-V	18.00%	ε_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	10.3
CC-5-V	20.00%	ε_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	3.1
CCP-V-1	6.00%	K_1 [pN, 20°C]:	15.3
APUQU-3-F	15.00%	K_3 [pN, 20°C]:	13.5
PUQU-3-F	5.50%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	63
PGP-2-4	3.00%	V_0 [20°C, V]:	1.53
BCH-32	7.00%		

H17: Nematische Hostmischung ($\Delta\varepsilon > 0$)

APUQU-2-F	6.00%	Klärpunkt [°C]:	74.0
APUQU-3-F	12.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.120
PUQU-3-F	18.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	17.4
CPGU-3-OT	9.00%	ε_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	22.0
CCGU-3-F	3.00%	ε_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	4.5
BCH-3F.F.F	14.00%	K_1 [pN, 20°C]:	10.1
CCQU-3-F	10.00%	K_3 [pN, 20°C]:	10.8
CC-3-V	25.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	111
PGP-2-2V	3.00%	V_0 [20°C, V]:	0.80

H18: Nematische Hostmischung ($\Delta\varepsilon > 0$)

PUQU-3-F	15.00%	Klärpunkt [°C]:	74.3
APUQU-2-F	5.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.120
APUQU-3-F	12.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	14.9
CCQU-3-F	11.00%	ε_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	19.1
CCQU-5-F	1.50%	ε_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	4.3
CPGU-3-OT	5.00%	K_1 [pN, 20°C]:	11.2
CCP-30CF3	4.50%	K_3 [pN, 20°C]:	10.8
CGU-3-F	10.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	98
PGP-2-3	1.50%	V_0 [20°C, V]:	0.91
PGP-2-2V	8.00%		
CC-3-V	26.50%		

H19: Nematische Hostmischung ($\Delta\varepsilon > 0$)

CCQU-3-F	9.00%	Klärpunkt [°C]:	94.5
CCQU-5-F	9.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.121
PUQU-3-F	16.00%	$\Delta\varepsilon$ [1 kHz, 20°C]:	20.4
APUQU-2-F	8.00%	ε_{\parallel} [1 kHz, 20°C]:	24.7
APUQU-3-F	9.00%	ε_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	4.3
PGUQU-3-F	8.00%	K_1 [pN, 20°C]:	12.1

CPGU-3-OT	7.00%	K_3 [pN, 20°C]:	13.9
CC-4-V	18.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	163
CC-5-V	5.00%	V_0 [20°C, V]:	0.81
CCP-V-1	6.00%		
CCPC-33	3.00%		
PPGU-3-F	2.00%		

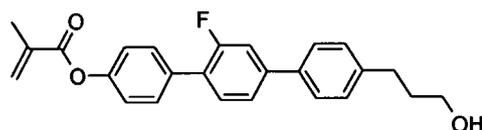
H20: Nematische Hostmischung ($\Delta\epsilon > 0$)

CC-3-V	28.50%	Klärpunkt [°C]:	85.6
CCP-V1	3.00%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.121
CCPC-33	2.00%	$\Delta\epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	19.5
PGU-2-F	4.00%	$\epsilon_{ }$ [1 kHz, 20°C]:	23.8
CCQU-3-F	8.00%	ϵ_{\perp} [1 kHz, 20°C]:	4.3
CCQU-5-F	6.00%	K_1 [pN, 20°C]:	11.6
CCGU-3-F	3.00%	K_3 [pN, 20°C]:	12.7
PUQU-2-F	2.00%	γ_1 [mPa·s, 20°C]:	126
PUQU-3-F	10.00%	V_0 [20°C, V]:	0.81
APUQU-2-F	6.00%		
APUQU-3-F	9.00%		
PGUQU-3-F	5.00%		
PGUQU-4-F	5.00%		
PGUQU-5-F	4.00%		
CPGU-3-OT	4.00%		
PPGU-3-F	0.50%		

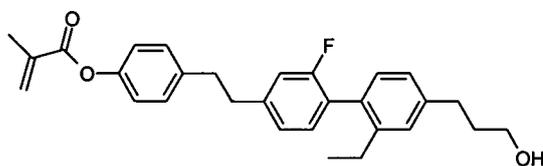
[0153] Die folgenden polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive (PSOA) werden verwendet:

PSOA Nr.Struktur

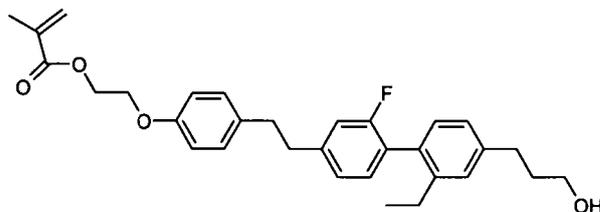
1



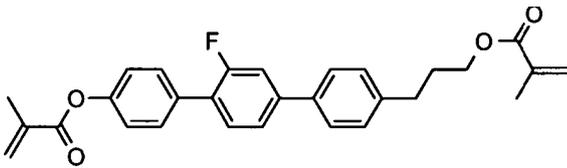
2



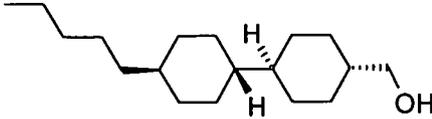
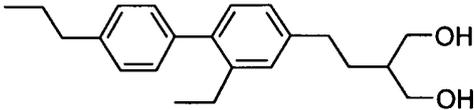
3



[0154] Die folgende polymerisierbare Verbindung wird verwendet:

**RM-41**

[0155] Die folgenden nicht polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive werden verwendet:

**A-1****A-2**

Mischungsbeispiel 1

[0156] Zu einem nematischen FK-Medium H1 des VA-Typs ($\Delta\epsilon < 0$) wird das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0157] Die entstandene Mischung wird in eine Testzelle gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Das FK-Medium weist eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0158] VA-Orientierungsschichten, die für PM-VA, PVA, MVA und analoge Technologien zum Einsatz kommen, sind mit der Anwendung von Additiven wie dem polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiv 1 nicht mehr notwendig.

Mischungsbeispiel 2

[0159] Zu einem nematischen FK-Medium H15 des VA-IPS-Typs ($\Delta\epsilon > 0$) wird das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0160] Die entstandene Mischung wird in eine Testzelle gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4 \mu\text{m}$, auf einer Substratoberfläche angeordnete ITO-Interdigitalelektroden, Glas auf der gegenüberliegenden Substratoberfläche, ohne Passivierungsschicht). Das FK-Medium weist eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf.

[0161] Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-IPS-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0162] VA-Orientierungsschichten, die für VA-IPS, HT-VA und analoge Technologien zur Einsatz kommen, sind mit der Anwendung von Additiven wie dem polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiv 1 nicht mehr notwendig

Mischungsbeispiele 3 und 4

[0163] Die polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive 2 (1,5 Gew.-%) und 3 (2,0 Gew.-%) werden analog Mischungsbeispiel 1 zu einem nematischen FK-Medium H1 ($\Delta\epsilon < 0$) zugesetzt und homogenisiert. Die entstandenen Mischungen werden in Testzellen ohne Vororientierungsschicht gefüllt. Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis

zum Klärpunkt stabil und die entstandenen VA-Zellen lassen sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

Mischungsbeispiele 5 und 6

[0164] Die polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive 2 (1,5 Gew.-%) und 3 (2,0 Gew.-%) werden analog Mischungsbeispiel 2 zu einem nematischen FK-Medium H15 ($\Delta\varepsilon > 0$) zugesetzt und homogenisiert. Die entstandenen Mischungen werden in Testzellen ohne Vororientierungsschicht gefüllt. Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandenen VA-IPS-Zellen lassen sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

Mischungsbeispiele 7–20

[0165] Das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) wird analog Mischungsbeispiel 1 zu den nematischen FK-Medien H2–H14 ($\Delta\varepsilon < 0$) zugesetzt und homogenisiert. Die entstandenen Mischungen werden in Testzellen ohne Vororientierungsschicht gefüllt (vgl. Mischungsbeispiel 1). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zellen lassen sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

Mischungsbeispiele 21–26

[0166] Das polymerisierbare Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) wird analog Mischungsbeispiel 2 zu dem nematischen FK-Medien H16–H20 ($\Delta\varepsilon > 0$) zugesetzt und homogenisiert. Die entstandenen Mischungen werden in Testzellen ohne Vororientierungsschicht gefüllt (vgl. Mischungsbeispiel 2). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandenen VA-IPS-Zellen lassen sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

Mischungsbeispiel 27–28

[0167] Zu einem nematischen FK-Medium H1 des VA-Typs ($\Delta\varepsilon < 0$) werden ein polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv 1 (0,3 Gew.-%) und jeweils ein nicht polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv A-1 (1,5 Gew.-%) bzw. A-2 (0,3 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0168] Die entstandene Mischung wird in eine Testzelle gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Das FK-Medium weist eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0169] VA-Orientierungsschichten, die für PM-VA, PVA, MVA und analoge Technologien zum Einsatz kommen, sind mit der Anwendung von Additiven wie dem polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiv 1 im Kombination mit A-1 bzw. A-2 nicht mehr notwendig.

Mischungsbeispiele 1a und 3a (Polymerisierung der Mischungsbeispiele 1 und 3)

[0170] Zu einem nematischen FK-Medium H1 ($\Delta\varepsilon < 0$) wird jeweils ein polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) bzw. 2 (1,5 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0171] Die entstandene Mischungen werden in Testzellen gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0172] Unter Anlegen einer Spannung größer als die optische Schwellenspannung (z. B. 14 Vpp) werden die VA-Zellen mit UV-Licht der Intensität 100 mW/cm² bei 20°C bzw. 40°C und 340 nm Bandpassfilter bestrahlt. Dadurch erfolgt Polymerisation der polymerisierbaren Verbindungen. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert, ein 'pre-tilt' wird eingestellt und eine Polymerschicht entsteht. Die erhaltenen PSA-VA-Zellen lassen sich bis zum Klärpunkt unter Anlegen einer Spannung reversibel schalten. Die Schaltzeiten sind, im Vergleich zu der nicht polymerisierten Zelle, verkürzt. Die Schwellenspannungen (V_{10}) ändern sich (Tabelle 1).

[0173] Die Polymerisation kann auch ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt werden. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert und eine Polymerschicht entsteht, ohne dass ein 'pre-tilt' eingestellt wird. Die Polymerschicht wirkt als Schutzschicht und verbessert die Langzeitstabilität der PSA-VA-Zelle

[0174] VA-Orientierungsschichten, die für PSA, PS-VA und analoge Technologien zur Einsatz kommen, sind mit der Verwendung von Additiven wie die polymerisierbaren Selbstorientierungsadditive 1 und 2 nicht mehr notwendig.

Mischungsbeispiel 1b (Polymerstabilisierung des Mischungsbeispiels 1a)

[0175] Zu einem nematischen FK-Medium H1 ($\Delta\epsilon < 0$) werden eine polymerisierbare Verbindung RM-41 (0,3 Gew.-%) und ein polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv 1 (1,0 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0176] Die entstandene Mischungen werden in Testzellen gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0177] Unter Anlegen einer Spannung größer als die optische Schwellenspannung (z. B. 14 Vpp) werden die VA-Zellen mit UV-Licht der Intensität 100 mW/cm² bei 20°C bzw. 40°C und 340 nm Bandpassfilter bestrahlt. Dadurch erfolgt Polymerisation der polymerisierbaren Verbindungen. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert, ein 'pre-tilt' wird eingestellt und eine Polymerschicht entsteht. Die erhaltenen PSA-VA-Zellen lassen sich bis zum Klärpunkt unter Anlegen einer Spannung reversibel schalten. Die Schaltzeiten sind, im Vergleich zu der nicht polymerisierten Zelle, verkürzt. Die Schwellenspannungen (V_{10}) ändern sich (Tabelle 1).

[0178] Die Polymerisation kann auch ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt werden. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert und eine Polymerschicht entsteht, ohne dass ein 'pre-tilt' eingestellt wird. Die Polymerschicht wirkt als Schutzschicht und verbessert die Langzeit Stabilität der PSA-VA-Zelle

[0179] VA-Orientierungsschichten, die für PSA, PS-VA und analoge Technologien zur Einsatz kommen, sind mit der Verwendung von Additiven wie den polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiven 1 im Kombination mit RM-41 nicht mehr notwendig.

Mischungsbeispiel 28a (Polymerisierung des Mischungsbeispiels 28)

[0180] Zu einem nematischen FK-Medium H1 des VA-Typs ($\Delta\epsilon < 0$) werden ein polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv 1 (0,3 Gew.-%) und ein nicht polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv A-2 (0,3 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0181] Die entstandene Mischungen werden in Testzellen gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0182] Unter Anlegen einer Spannung größer als die optische Schwellenspannung (z. B. 14 Vpp) werden die VA-Zellen mit UV-Licht der Intensität 100 mW/cm² bei 20°C bzw. 40°C und 340 nm Bandpassfilter bestrahlt. Dadurch erfolgt Polymerisation der polymerisierbaren Verbindungen. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert, ein 'pre-tilt' wird eingestellt und eine Polymerschicht entsteht. Die erhaltenen PSA-VA-Zellen lassen sich bis zum Klärpunkt unter Anlegen einer Spannung reversibel schalten. Die Schaltzeiten sind, im Vergleich zu der nicht polymerisierten Zelle, verkürzt. Die Schwellenspannungen (V_{10}) ändern sich (Tabelle 1).

[0183] Die Polymerisation kann auch ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt werden. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert und eine Polymerschicht entsteht, ohne dass ein 'pre-tilt' eingestellt wird. Die Polymerschicht wirkt als Schutzschicht und verbessert die Langzeitstabilität der PSA-VA-Zelle

[0184] VA-Orientierungsschichten, die für PSA, PS-VA und analoge Technologien zur Einsatz kommen, sind mit der Anwendung von Additiven wie dem polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiv 1 im Kombination mit A-2 nicht mehr notwendig.

Mischungsbeispiel 27b (Polymerisierung des Mischungsbeispiels 27a)

[0185] Zu einem nematischen FK-Medium H1 des VA-Typs ($\Delta\varepsilon < 0$) werden eine polymerisierbare Verbindung RM-41 (0,3 Gew.-%), ein polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv 1 (0,3 Gew.-%) und ein nicht polymerisierbares Selbstorientierungsadditiv A-1 (1,5 Gew.-%) zugesetzt und homogenisiert.

Verwendung in Testzellen ohne Vororientierungsschicht ('alignment layer'):

[0186] Die entstandene Mischungen werden in Testzellen gefüllt (ohne Polyimid-Orientierungsschicht, Schichtdicke $d \approx 4,0 \mu\text{m}$, beidseitige ITO-Beschichtung, ohne Passivierungsschicht). Die FK-Medien weisen eine spontane homöotrope (vertikale) Orientierung zu den Substratoberflächen auf. Diese Orientierung bleibt bis zum Klärpunkt stabil und die entstandene VA-Zelle lässt sich durch Anlegen einer Spannung reversibel schalten.

[0187] Unter Anlegen einer Spannung größer als die optische Schwellenspannung (z. B. 14 Vpp) werden die VA-Zellen mit UV-Licht der Intensität 100 mW/cm² bei 20°C bzw. 40°C und 340 nm Bandpassfilter bestrahlt. Dadurch erfolgt Polymerisation der polymerisierbaren Verbindungen. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert, ein 'pre-tilt' wird eingestellt und eine Polymerschicht entsteht. Die erhaltenen PSA-VA-Zellen lassen sich bis zum Klärpunkt unter Anlegen einer Spannung reversibel schalten. Die Schaltzeiten sind, im Vergleich zu der nicht polymerisierten Zelle, verkürzt. Die Schwellenspannungen (V_{10}) ändern sich (Tabelle 1).

[0188] Die Polymerisation kann auch ohne Anlegen einer Spannung durchgeführt werden. Die homöotrope Orientierung wird damit zusätzlich stabilisiert und eine Polymerschicht entsteht, ohne dass ein 'pre-tilt' eingestellt wird. Die Polymerschicht wirkt als Schutzschicht und verbessert die Langzeitstabilität der PSA-VA-Zelle

[0189] VA-Orientierungsschichten, die für PSA, PS-VA und analoge Technologien zum Einsatz kommen, sind mit der Anwendung von Additiven wie dem polymerisierbaren Selbstorientierungsadditiv 1 in Kombination mit RM-41 und A-1 nicht mehr notwendig.

Tabelle 1: Schwellenspannungen V_{10} von VA- und PSA-Zellen. Host H1 in Verbindung mit polymerisierbarem Selbstorientierungsadditiv (PSOA). Polymerisationsbedingungen: 340 nm Bandpassfilter, 20°C, 0 Vpp, 10 min, 100 mW/cm².

Mischungsbeispiel	PSOA	Weitere Verb.	UV-Bestrah.	Zellen Art	V_{10}/V	Schaltzeit/ ms 0 V → 5 V
1	1		Nein	VA	2.47	27
3	2		Nein	VA	2.47	34
27	1	A-1	Nein	VA	2.55	25
28	1	A-2	Nein	VA	2.50	26
1a	1		Ja	PSA	4.54	15

1b	1	RM-41	Ja	PSA	4.81	17
3a	2		Ja	PSA	2.63	17
27b	1	A-1, RM-41	Ja	PSA	2.57	22
28a	1	A-2	Ja	PSA	2.58	23

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 4000451 [0006]
- EP 0588568 [0006]
- JP 10-036847 A [0020]
- EP 1170626 A2 [0020]
- US 6861107 [0020]
- US 7169449 [0020, 0023]
- US 2004/0191428 A1 [0020]
- US 2006/0066793 A1 [0020]
- US 2006/0103804 A1 [0020]
- US 6177972 [0020]
- WO 2010/089092 A1 [0020]
- WO 2012/038026 A1 [0025]
- WO 2012/038026 [0060]
- EP 1378557 A1 [0095]
- WO 2013/004372 [0095]
- JP 07-181439 (A) [0096]
- EP 0667555 [0096]
- EP 0673986 [0096]
- DE 19509410 [0096]
- DE 19528106 [0096]
- DE 19528107 [0096]
- WO 96/23851 [0096]
- WO 96/28521 [0096]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- M. F. Schieckel und K. Fahrenschon, "Deformation of nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912 [0002]
- J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) [0002]
- G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869) [0002]
- J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30) [0003]
- J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) [0003]
- H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) [0003]
- Yoshida, H. et al., Vortrag 3.1: "MVA LCD for Notebook or Mobile PCs...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch I, S. 6 bis 9 [0004]
- Liu, C. T. et al., Vortrag 15.1: "A 46-inch TFT-LCD HDTV Technology...", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 750 bis 753 [0004]
- Kim, Sang Soo, Vortrag 15.4: "Super PVA Sets New State-of-the-Art for LCD-TV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 760 bis 763 [0004]
- Shigeta, Mitsuhiro und Fukuoka, Hirofumi, Vortrag 15.2: "Development of High Quality LCDTV", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 754 bis 757 [0004]
- Yeo, S. D., Vortrag 15.3: "A LC Display for the TV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch II, S. 758 & 759 [0004]
- Souk, Jun, SIDSeminar 2004, Seminar M-6: "Recent Advances in LCD Technology", Seminar Lecture Notes, M-6/1 bis M-6/26 und Miller, Ian, SIDSeminar 2004 [0004]
- Kim, Hyeon Kyeong et al., Vortrag 9.1: "A 57-in. Wide UXGA TFT-LCD for HDTV Application", SID 2004 International Symposium, Digest of Technical Papers, XXXV, Buch I, S. 106 bis 109 [0004]
- S. H. Lee et al. Appl. Phys. Lett. (1997), 71, 2851–2853 [0006]
- K. S. Hun et al. J. Appl. Phys. (2008), 104, 084515 [0007]
- M. Jiao et al. App. Phys. Lett (2008), 92, 111101 [0007]
- Y. T. Kim et al. Jap. J. App. Phys. (2009), 48, 110205 [0007]
- T.-J-Chen et al., Jpn. J. Appl. Phys. (2006), 45, 2702–2704 [0020]
- S. H. Kim, L.-C-Chien, Jpn. J. Appl. Phys. (2004), 43, 7643–7647 [0020]
- Appl. Phys. Lett. (1999), 75(21), 3264 [0020]
- Optics Express (2004), 12(7), 1221 [0020]
- Pure Appl. Chem. 73(5), 888 (2001) [0045]
- C. Tschierske, G. Pelzl, S. Diele, Angew. Chem. (2004), 116, 6340–6368 [0045]
- "Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals", Status Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland [0124]

Patentansprüche

1. FK-Medium enthaltend eine niedermolekulare, nicht polymerisierbare, flüssigkristalline Komponente und eine polymerisierbare oder polymerisierte Komponente umfassend eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen der Formel I, wobei die polymerisierte Komponente durch Polymerisieren der polymerisierbaren Komponente erhältlich ist,



worin

A¹, A², A³ jeweils unabhängig voneinander eine aromatische, heteroaromatische, alicyclische oder heterocyclische Gruppe, welche auch anellierte Ringe enthalten kann, und welche auch durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein kann,

L jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R⁰)₂, -C(=O)

R⁰, optional substituiertes Silyl, optional substituiertes Aryl oder Cycloalkyl mit 3 bis 20 C-Atomen, oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,

P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung,

Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1},

Z³ jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1},

n₁ 1, 2, 3 oder 4,

n 0 oder 1,

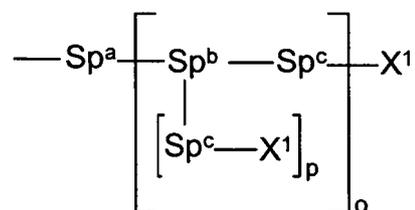
m 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, und

k 0 oder 1

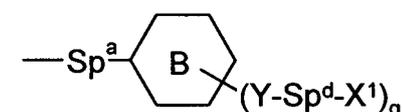
R⁰ jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R^a eine Ankergruppe der Formel



oder



p 1 oder 2,

q 2 oder 3,

B substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem oder kondensiertes Ringsystem,

Y unabhängig voneinander -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)-, -NR¹¹- oder eine Einfachbindung,

o 0 oder 1,

X¹ unabhängig voneinander H, Alkyl, Fluoralkyl, OH, NH₂, NHR¹¹, NR¹¹₂, OR¹¹, C(O)OH, -CHO,

wobei mindestens eine Gruppe X¹ einen Rest ausgewählt aus -OH, -NH₂, NHR¹¹, C(O)OH und -CHO, bedeutet,

R¹¹ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

Sp^a, Sp^c, Sp^d jeweils unabhängig voneinander eine Abstandsgruppe oder eine Einfachbindung, und

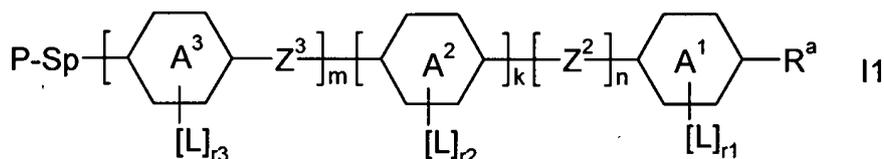
Sp^b eine tri- oder tetravalente Gruppe

bedeuten.

2. Medium nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass für Formel I

A¹, A², A³ jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 1,3-Phenylen, Naphthalin-1,4-diyl oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei in diesen Gruppen auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cyclohexan-1,4-diyl, worin auch eine oder mehrere nicht-benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 3,3'-Bicyclobutyliden, 1,4-Cyclohexenylen, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Indan-2,5-diyl oder Octahydro-4,7-methano-indan-2,5-diyl, Perhydrocyclopenta[a]phenanthren-3,17-diyl (insbesondere Gonan-3,17-diyl), wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten.

3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Verbindung der Formel I eine Verbindung der Formel I1 ist,

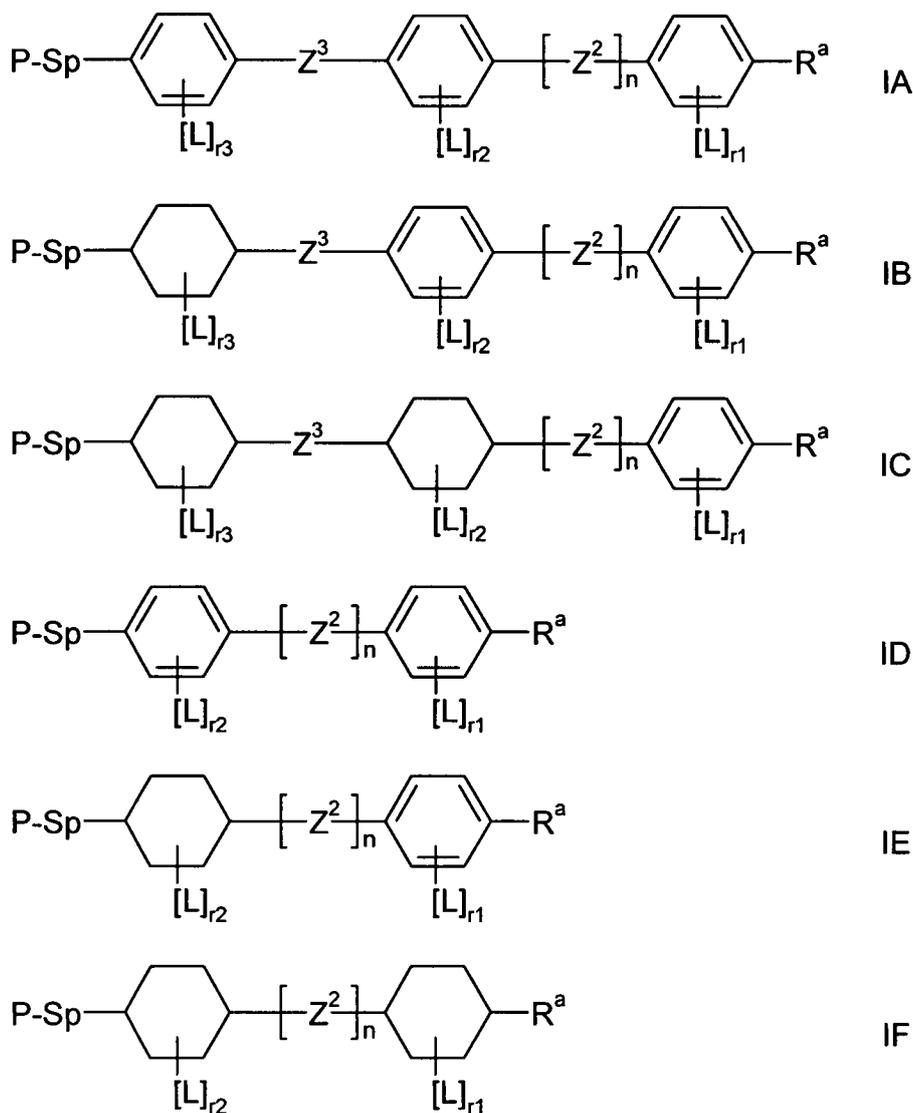


worin

R^a, A¹, A², A³, Z², Z³, L, Sp, P, k, m und n unabhängig wie in Anspruch 1 definiert sind, und r₁, r₂, r₃ unabhängig 0, 1, 2 oder 3, bedeuten.

4. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Formel I an den Gruppen A¹, A² und A³, wie sie vorhanden sind, insgesamt mindestens eine Gruppe L enthält.

5. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die eine oder mehreren Verbindungen der Formel I aus Verbindungen der Formeln IA, IB, IC, ID, IE oder IF ausgewählt sind:



worin R^a , Z^2 , Z^3 , L, Sp, P und n unabhängig wie in Anspruch 1 definiert sind, und r_1 , r_2 , r_3 unabhängig 0, 1, 2 oder 3, bedeuten.

6. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die polymerisierbare oder polymerisierte Komponente neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere weitere polymerisierbare oder polymerisierte Verbindungen enthält, wobei die polymerisierte Komponente erhältlich ist durch Polymerisation der polymerisierbaren Komponente.

7. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I zusätzlich ein oder mehrere nicht polymerisierbare Verbindungen der Formel I' enthält,



worin m, k, n und die Gruppe R^a wie für Formel I nach Anspruch 1 definiert sind, und A^1 , A^2 , A^3 jeweils unabhängig voneinander eine aromatische, heteroaromatische, alicyclische oder heterocyclische Gruppe, welche auch anellierte Ringe enthalten kann, und welche auch durch eine Gruppe L ein- oder mehrfach substituiert sein kann, Z^2 jeweils unabhängig voneinander -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,

Z^3 jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -OCO-, -O-CO-O-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -(CH₂)_{n1}-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -(CF₂)_{n1}-, -CH=CH-, -CF=CF-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -(CR⁰R⁰⁰)_{n1}-,
n1 1, 2, 3, oder 4,

L jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br, I, -CN, -NO₂, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(=O)N(R⁰)₂, -C(=O)R⁰, optional substituiertes Silyl, optional substituiertes Aryl oder Cycloalkyl mit 3 bis 20 C-Atomen, oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl ersetzt sein können,

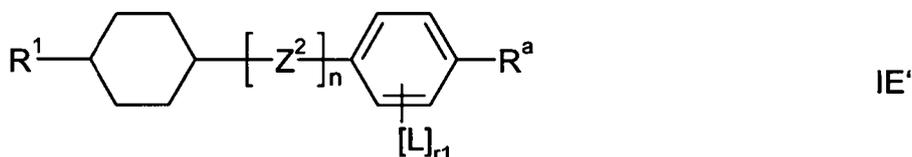
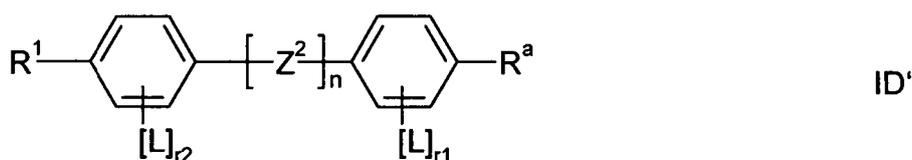
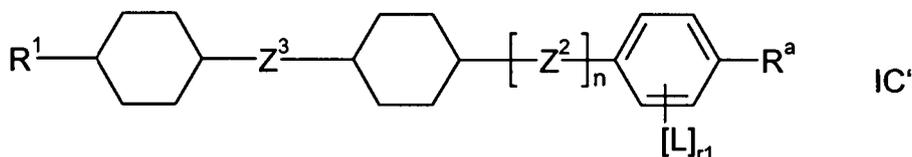
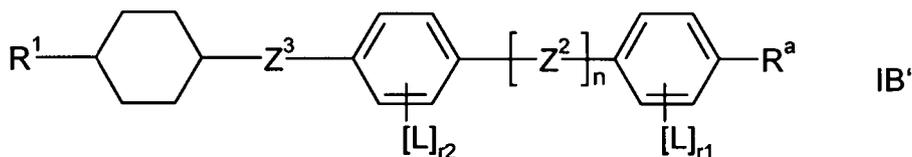
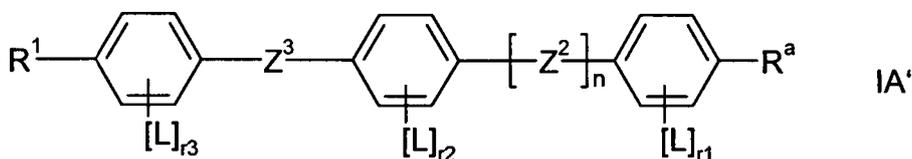
R⁰ jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

R⁰⁰ jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,

und

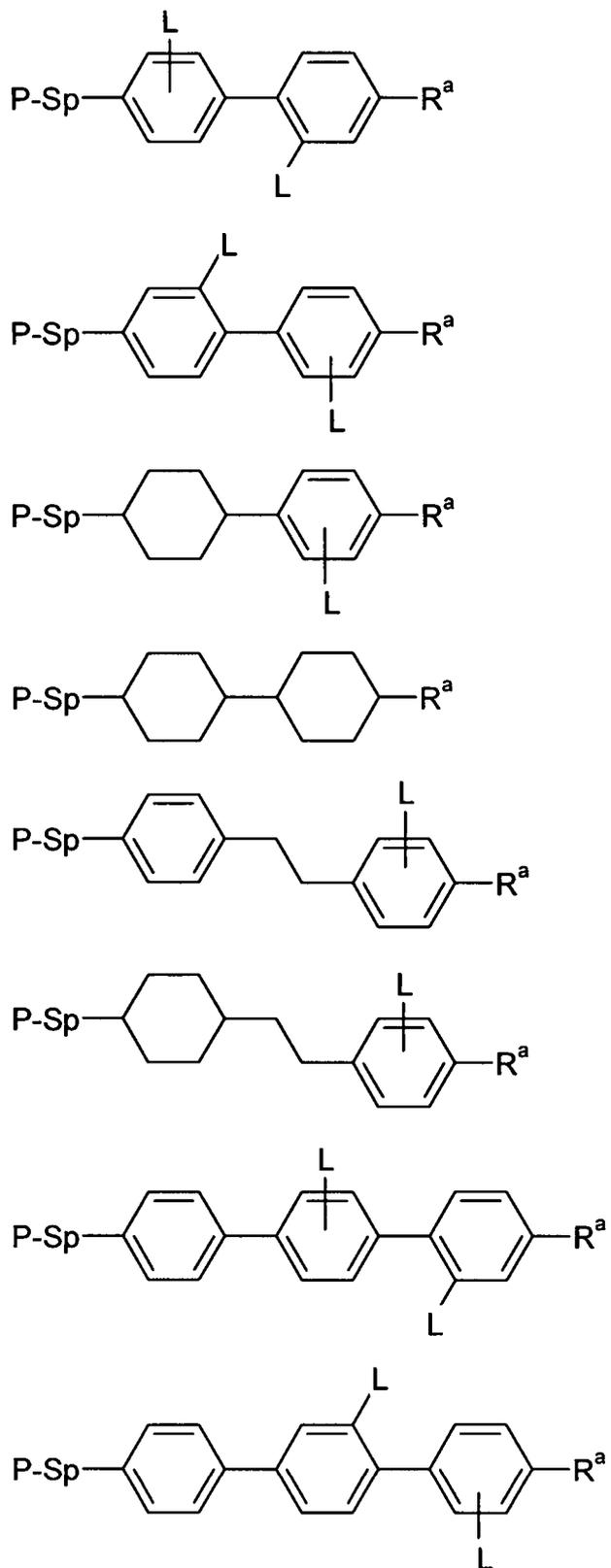
R¹ unabhängig voneinander H, Halogen, geradkettiges, verzweigtes oder cyclisches Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl, ersetzt sein können, bedeuten.

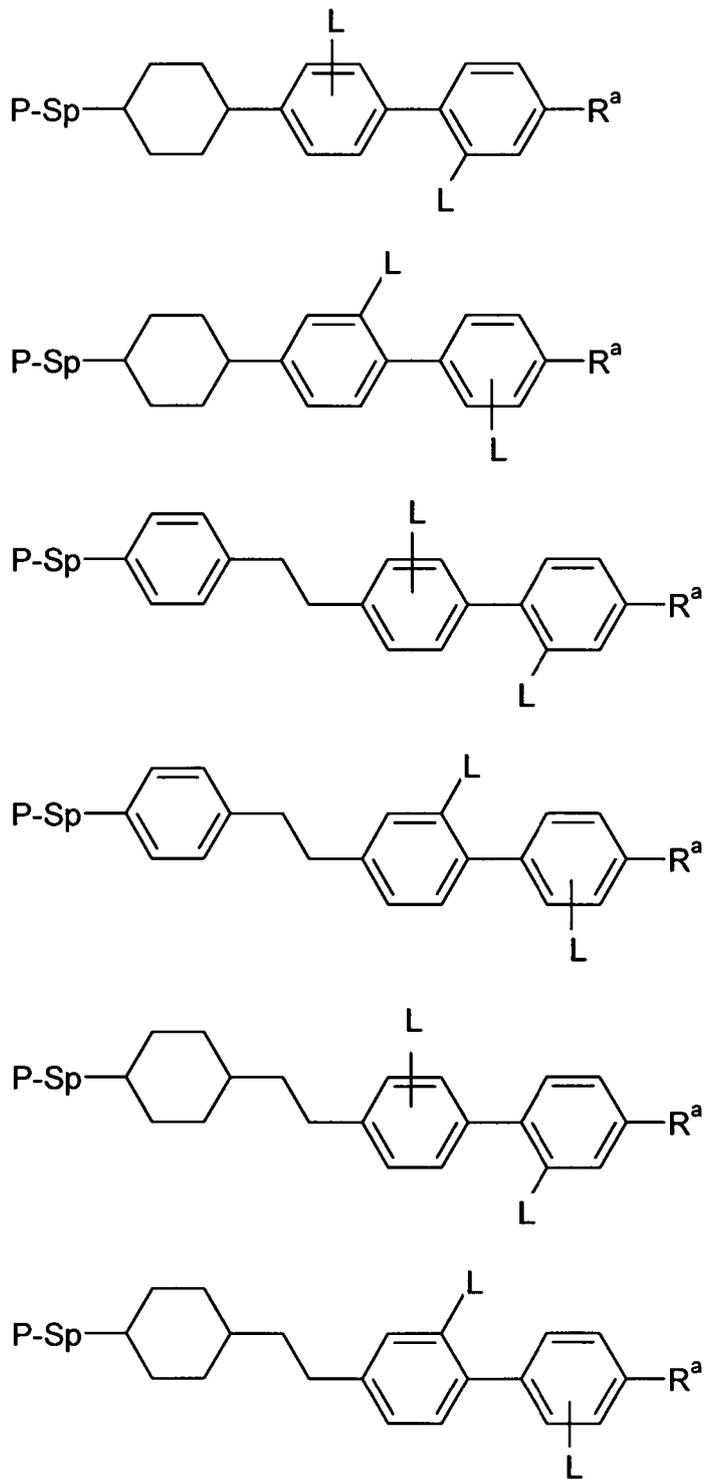
8. FK-Medium nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine oder mehrere nicht polymerisierbare Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:



worin R¹, R^a, Z², Z³, L, und n unabhängig wie im Anspruch 7 definiert sind, und r₁, r₂, r₃ unabhängig 0, 1, 2, 3 oder 4 bedeuten.

9. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I ausgewählt aus den folgenden Formeln umfasst:

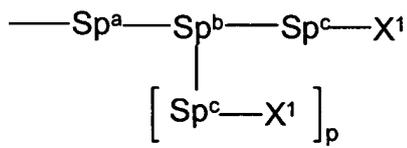
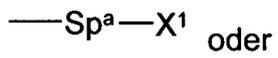




worin L, Sp, P und R^a unabhängig wie im Anspruch 1 definiert sind.

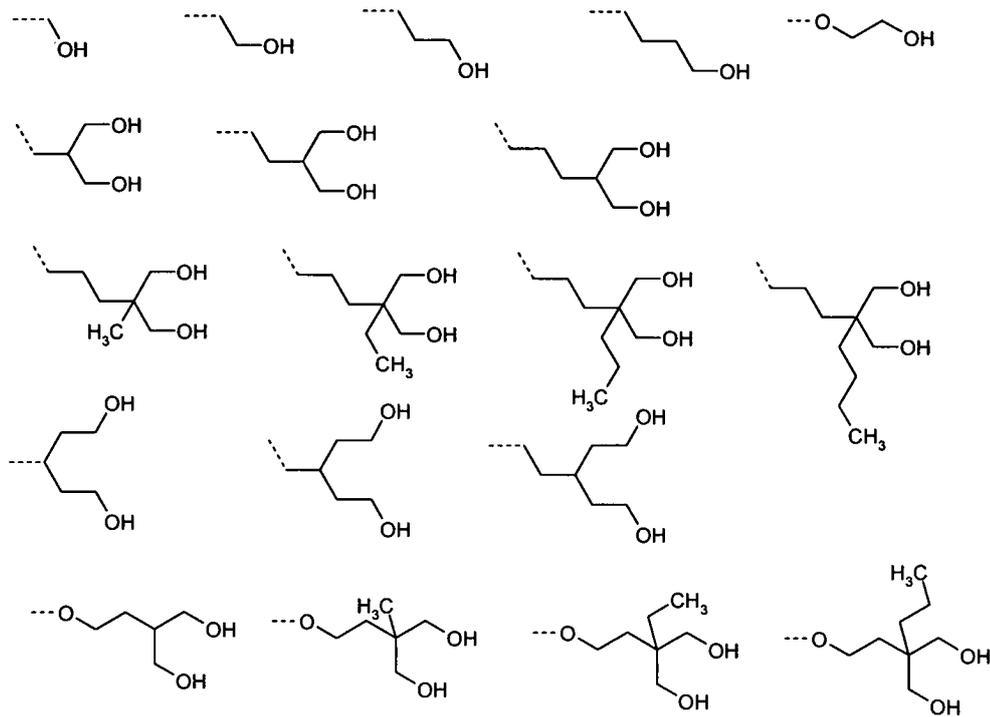
10. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe R^a in Formel I oder den Unterformeln eine, zwei oder drei OH-Gruppen umfasst.

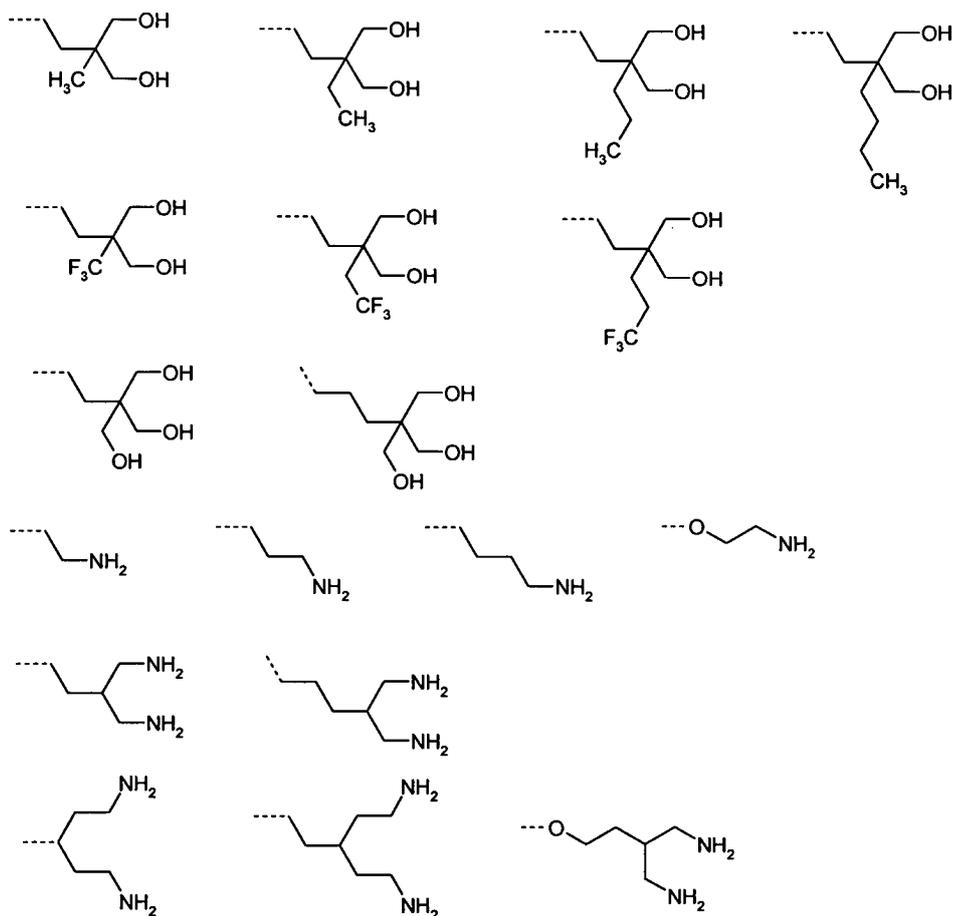
11. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe R^a eine Gruppe ausgewählt aus



bedeutet,
 worin Sp^a, Sp^b, Sp^c, p und X¹ die Bedeutung wie in Anspruch 1 haben.

12. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gruppe R^a eine Gruppe ausgewählt aus den Teilformeln





bedeutet.

13. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Verbindung der Formel I

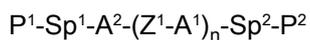
$n = 0$

bedeutet.

14. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 **dadurch gekennzeichnet**, dass für die Verbindung der Formel I die Gruppe P ausgewählt ist aus Vinyloxy, Acrylat, Methacrylat, Fluoroacrylat, Chloroacrylat, Oxetan und Epoxid.

15. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass es die Verbindungen der Formel I in einer Konzentration von weniger als 10 Gew.-% enthält.

16. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen der Formel M oder ein (Co-)Polymer umfassend Verbindungen der Formel M enthält:



M

worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

P^1 , P^2 jeweils unabhängig eine polymerisierbare Gruppe,

Sp^1 , Sp^2 jeweils unabhängig eine Abstandsgruppe,

A^1 , A^2 , jeweils unabhängig voneinander einen Rest ausgewählt aus folgenden Gruppen

a) der Gruppe bestehend aus trans-1,4-Cyclohexylen, 1,4-Cyclohexenylen und 4,4'-Bicyclohexylen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch eine Gruppe L ersetzt sein können, oder ausgewählt aus

wobei in diesen Resten auch ein oder mehrere H-Atome durch eine Gruppe L oder $-Sp^3-P$ ersetzt sein können, und/oder eine oder mehrere Doppelbindungen durch Einfachbindungen ersetzt sein können, und/oder ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

P^3 eine polymerisierbare Gruppe,

Sp^3 eine Abstandsgruppe,

n 0, 1, 2 oder 3,

Z^1 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, oder $-(CH_2)_n-$, wobei n 2, 3 oder 4 ist, $-O-$, $-CO-$, $-C(R^cR^d)-$, $-CH_2CF_2-$, $-CF_2CF_2-$, oder eine Einfachbindung,

L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF_5 oder geradkettiges oder verzweigtes, jeweils optional fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen,

R^0 , R^{00} jeweils unabhängig voneinander H, F oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können,

M $-O-$, $-S-$, $-CH_2-$, $-CHY^1-$ oder $-CY^1Y^2-$,

Y^1 , und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der oben für R^0 angegebenen Bedeutungen, Cl oder CN, und vorzugsweise

H, F, Cl, CN, OCF_3 oder CF_3 ,

W^1 , W^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$, $-CH=CH-$, $-CH_2O-$, $-O-CH_2-$, $-C(R^cR^d)-$ oder $-O-$ bedeuten, und

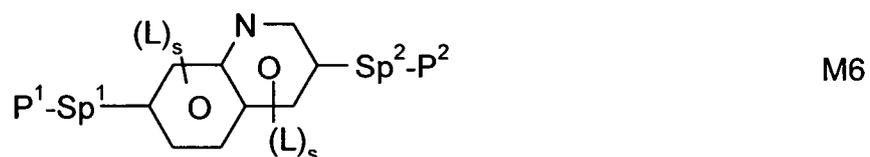
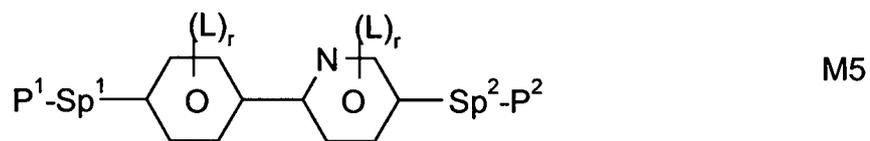
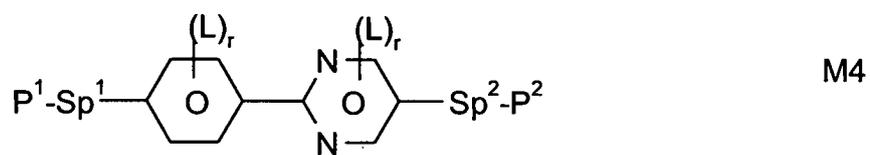
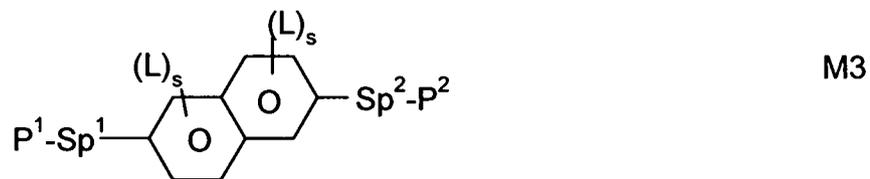
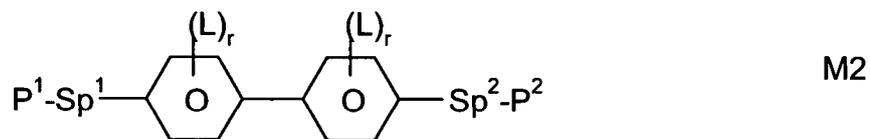
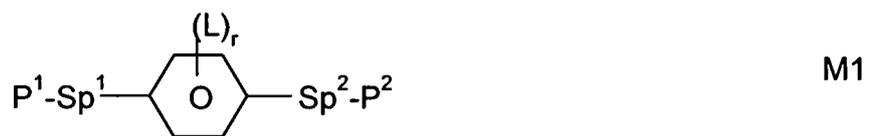
R^c und R^d jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise H, Methyl oder Ethyl, bedeuten.

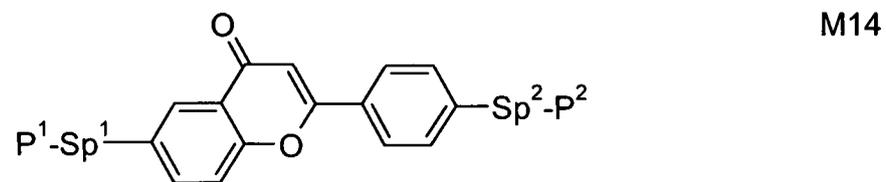
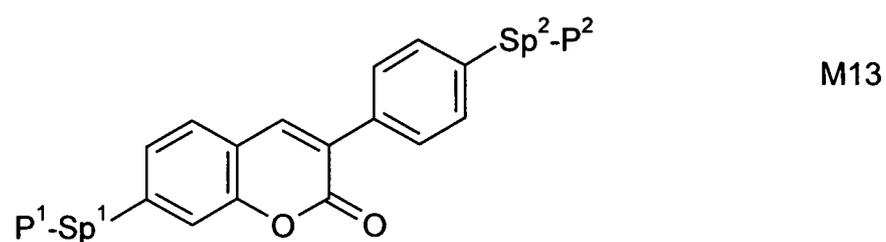
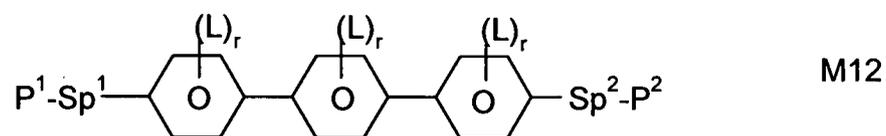
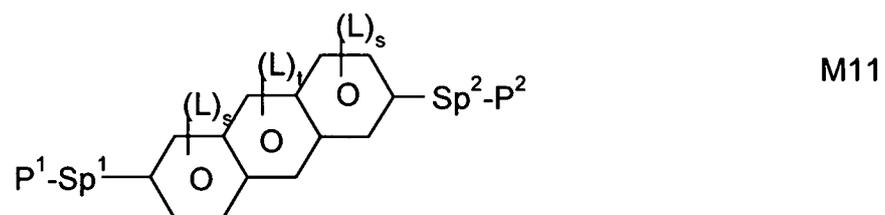
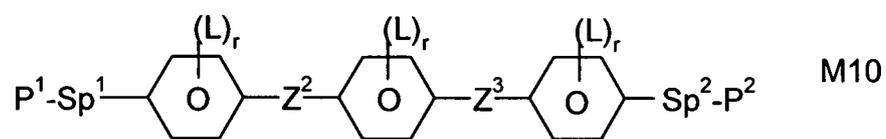
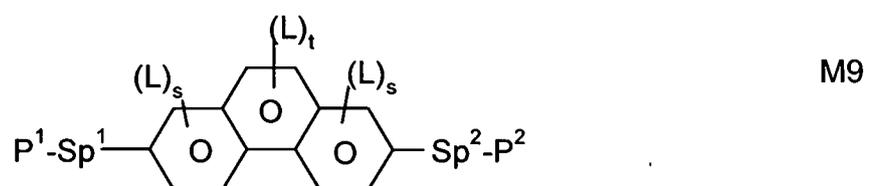
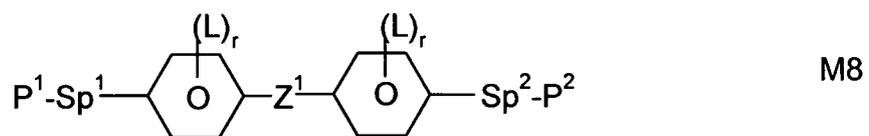
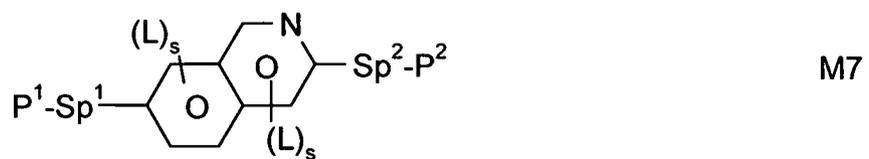
wobei eine oder mehrere der Gruppen P^1-Sp^1- , $-Sp^2-P^2$ und $-Sp^3-P^3$ einen Rest R^{aa} bedeuten können, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der vorhandenen Gruppen P^1-Sp^1- , $-Sp^2-P^2$ und $-Sp^3-P^3$ nicht R^{aa} bedeutet,

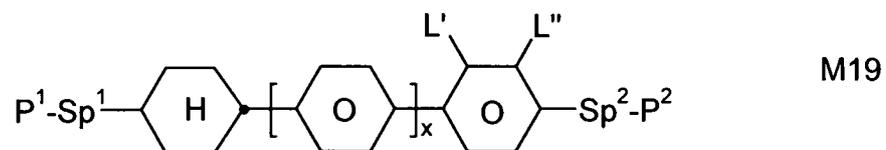
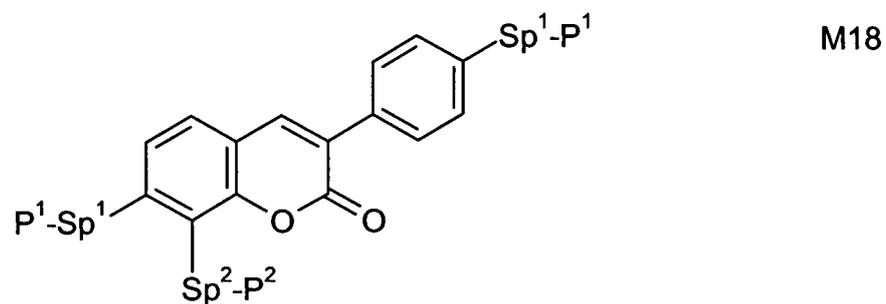
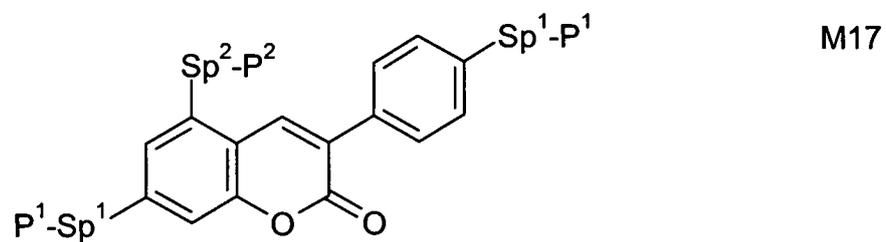
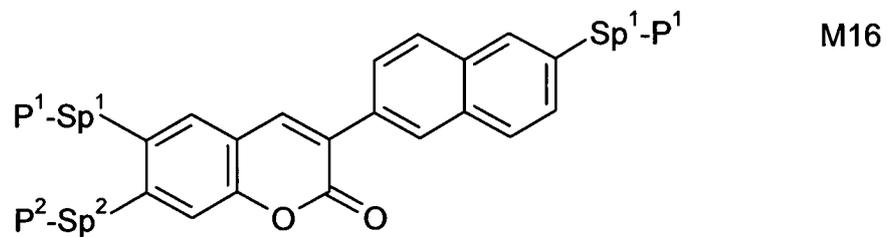
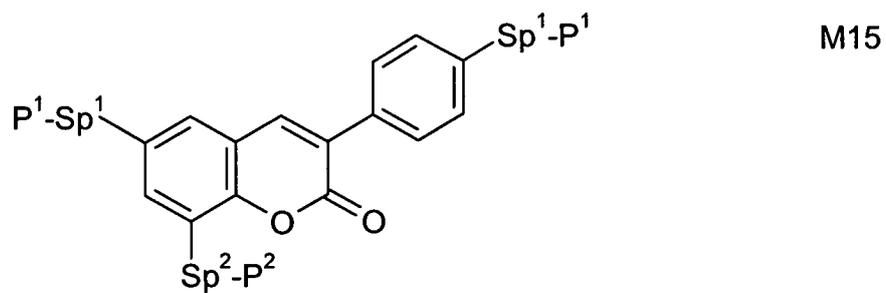
R^{aa} H, F, Cl, CN oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $C(R^0)=C(R^{00})-$, $-C=C-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$ so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CN oder P^1-Sp^1- ersetzt sein können, wobei die Gruppen $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-NHR$, $-C(O)OH$ und $-CHO$ in R^{aa} nicht enthalten sind.

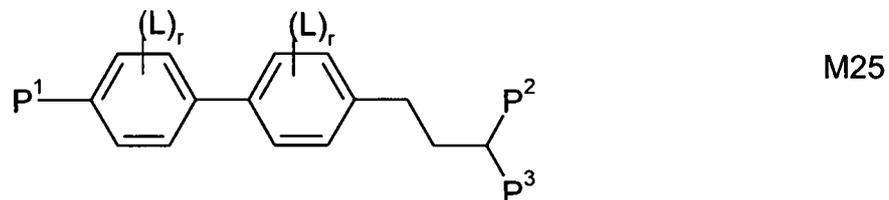
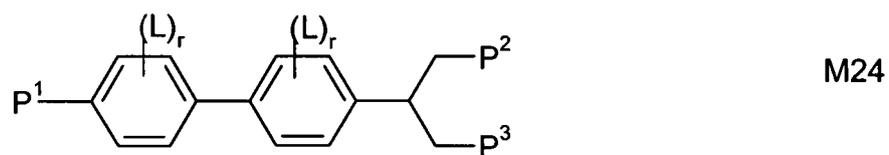
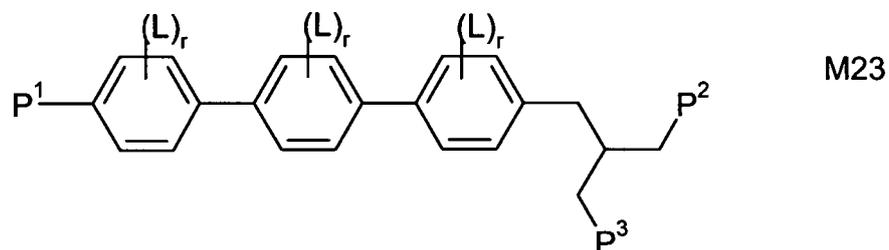
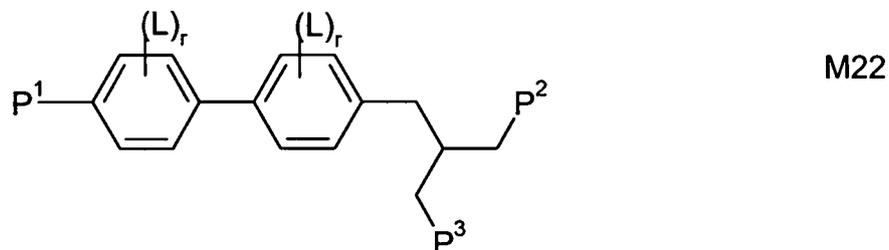
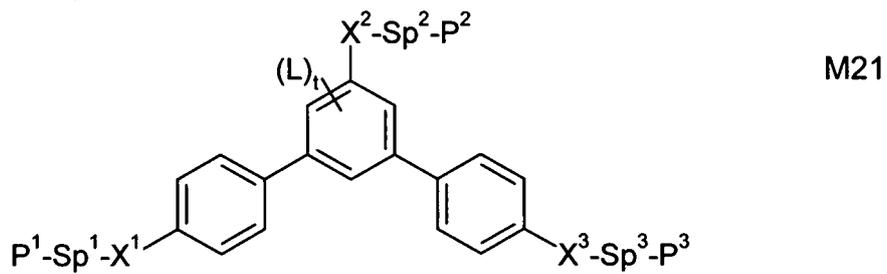
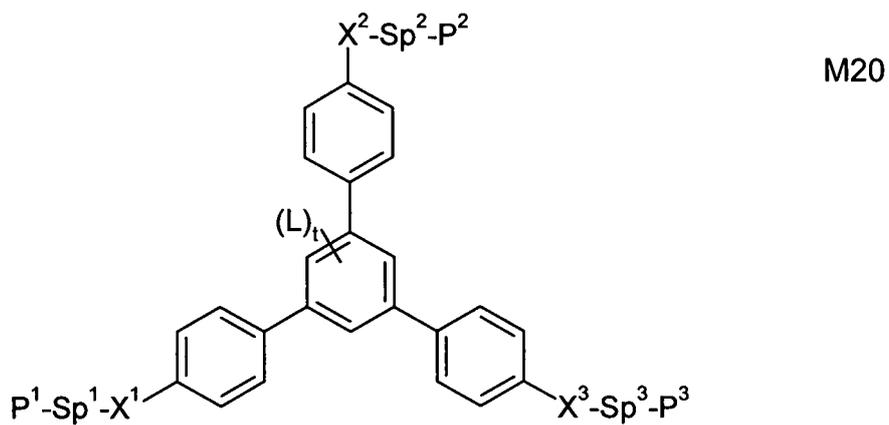
17. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die polymerisierbare oder polymerisierte Komponente 0,01 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel M nach Anspruch 16 und/oder 0,01 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer nicht polymerisierbarer Verbindungen der Formel I' nach Anspruch 7 umfasst.

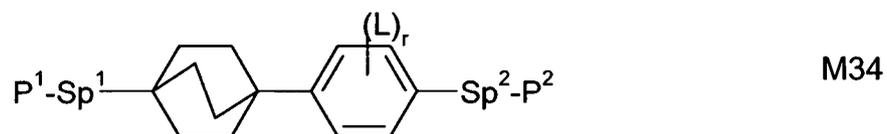
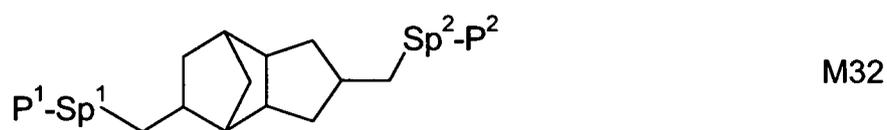
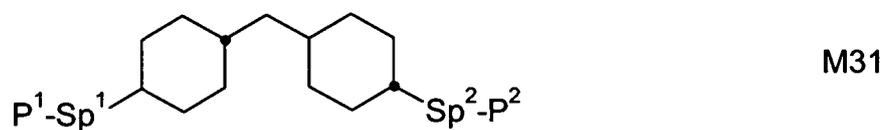
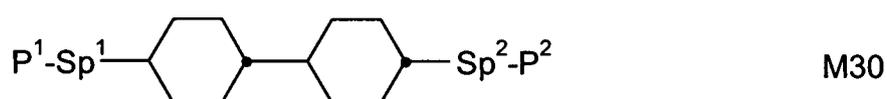
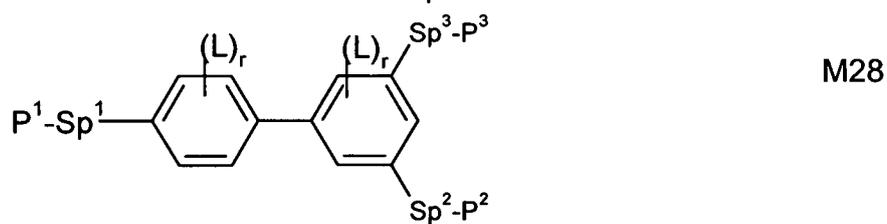
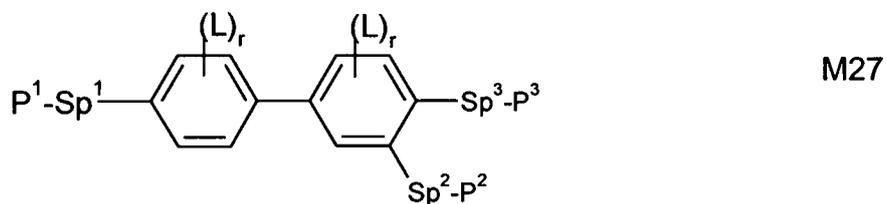
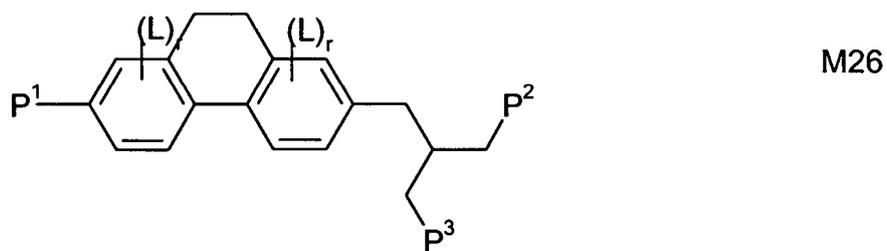
18. FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass die polymerisierbare oder polymerisierte Komponente eine oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln umfasst:

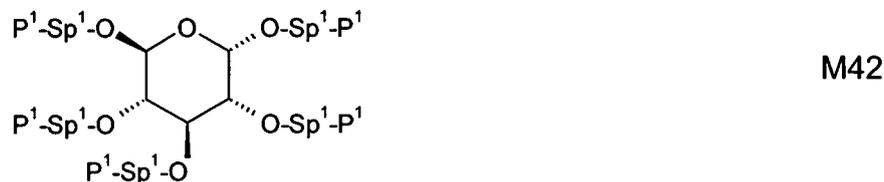
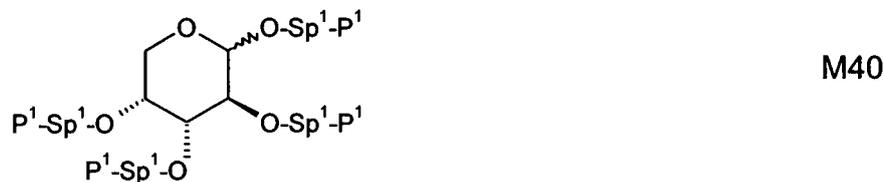
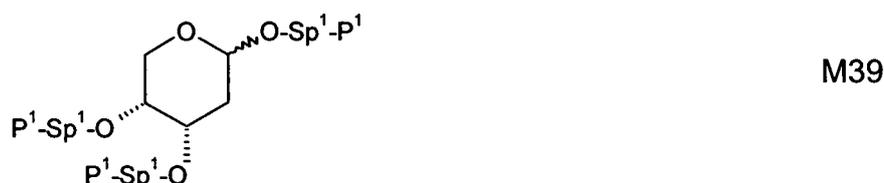
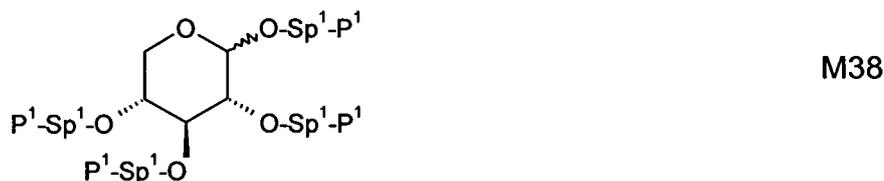
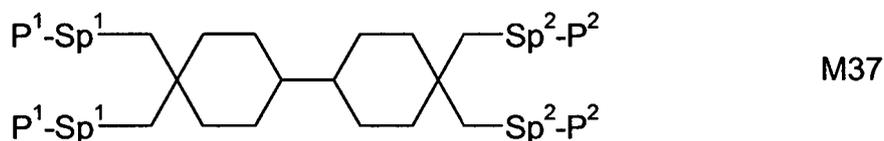
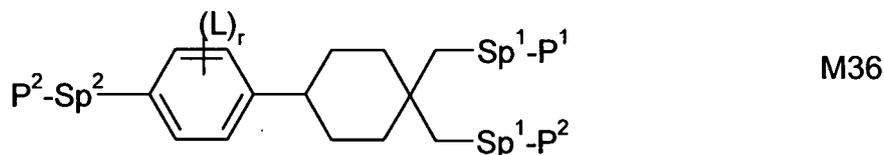
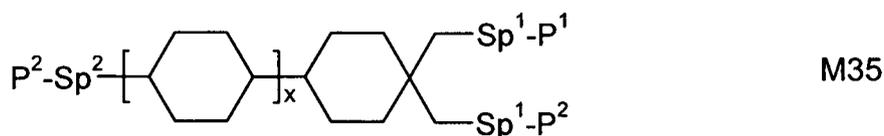












worin die einzelnen Reste folgende Bedeutung besitzen:

P^1 , P^2 und P^3 jeweils unabhängig voneinander eine polymerisierbare Gruppe,

Sp^1 , Sp^2 und Sp^3 jeweils unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder eine Abstandsgruppe,

wobei auch einer oder mehrere der Reste P^1-Sp^1 -, P^2-Sp^2 - und P^3-Sp^3 -einen Rest R^{aa} bedeuten können, mit der Maßgabe dass mindestens einer der vorhandenen Reste P^1-Sp^1 -, P^2-Sp^2 - und P^3-Sp^3 - nicht R^{aa} bedeutet, R^{aa} H, F, Cl, CN oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 25 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch $C(R^0)=C(R^{00})$ -, $-C\equiv C-$ -, $-N(R^0)-$ -, $-O-$ -, $-S-$ -, $-CO-$ -, $-CO-O-$ -, $-O-CO-$ -, $-O-CO-O-$ so ersetzt sein können, dass O- und/oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F, Cl, CN oder P^1-Sp^1 - ersetzt sein können, wobei $-OH$ -, $-NH_2$ -, $-SH$ -, $-NHR$ -, $-C(O)OH$ und $-CHO$ in der Gruppe R^{aa} nicht enthalten sind,

R^0 , R^{00} jeweils unabhängig voneinander und bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,
 R^y und R^z jeweils unabhängig voneinander H, F, CH_3 oder CF_3 ,
 X^1 , X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $O-CO-$ oder eine Einfachbindung,
 Z^1 $-O-$, $-CO-$, $-C(R^yR^z)-$, oder $-CF_2CF_2-$,
 Z^2 und Z^3 jeweils unabhängig voneinander $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH_2O-$, $-OCH_2-$, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, oder $-(CH_2)_n-$, wobei n 2, 3 oder 4 ist,
L bei jedem Auftreten gleich oder verschieden F, Cl, CN, SCN, SF_5 oder geradkettiges oder verzweigtes, optional ein- oder mehrfach fluoriertes, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkynyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit 1 bis 12 C-Atomen,
 L' und L'' jeweils unabhängig voneinander H, F oder Cl,
r 0, 1, 2, 3 oder 4,
s 0, 1, 2 oder 3,
t 0, 1 oder 2, und
x 0 oder 1.

19. FK-Anzeige enthaltend eine FK-Zelle mit zwei Substraten und mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens ein Substrat lichtdurchlässig ist und mindestens ein Substrat eine oder zwei Elektroden aufweist, sowie mit einer zwischen den Substraten befindlichen Schicht eines FK-Mediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, wobei die Verbindung der Formel I geeignet ist, eine homöotrope Ausrichtung des FK-Mediums gegenüber den Substratoberflächen herbeizuführen.

20. FK-Anzeige nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substrate keine Orientierungsschichten zur homöotropen Ausrichtung aufweisen.

21. FK-Anzeige nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Substrate ein- oder beidseitig Orientierungsschichten aufweisen.

22. FK-Anzeige nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um eine VA-Anzeige mit einem FK-Medium mit negativer dielektrischer Anisotropie und auf gegenüberliegenden Substraten angeordneten Elektroden handelt.

23. FK-Anzeige nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21 **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich um eine VA-IPS-Anzeige mit einem FK-Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie und mindestens auf einem Substrat angeordneten Interdigital-Elektroden handelt.

24. Verfahren zu Herstellung eines FK-Mediums, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine oder mehrere Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 mit einer niedermolekularen flüssigkristallinen Komponente mischt und optional eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen und/oder beliebige Additive zugibt.

25. Verbindungen der Formel I



worin die Gruppen wie in Anspruch 1 definiert sind.

26. Verbindungen nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, dass $m = 1$ oder 2, und $k = 1$ ist.

27. Verbindungen nach Anspruch 25 oder 26, **dadurch gekennzeichnet**, dass A^1 und A^2 unabhängig 1,4-Phenylen oder Cyclohexan-1,4-diyl bedeuten, welche jeweils unabhängig durch eine Gruppe L nach Anspruch 1 ein- oder mehrfach substituiert sein können.

28. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 als Additiv für FK-Medien zur Herbeiführung einer homöotropen Orientierung gegenüber einer das FK-Medium begrenzenden Oberfläche, wobei die Verbindungen nach Herbeiführung der homöotropen Orientierung optional polymerisiert werden.

29. Verfahren zu Herstellung einer FK-Anzeige enthaltend eine FK-Zelle mit zwei Substraten und mindestens zwei Elektroden, wobei mindestens ein Substrat lichtdurchlässig ist und mindestens ein Substrat eine oder zwei Elektroden aufweist, umfassend die Verfahrensschritte:

- Füllen der Zelle mit einem FK-Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, wobei sich eine homöotrope Ausrichtung des FK-Mediums gegenüber den Substratoberflächen einstellt, und
- Polymerisieren der polymerisierbaren Komponente(n), optional unter Anlegen einer Spannung an die Zelle oder unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, in einem oder mehreren Verfahrensschritten.

Es folgen keine Zeichnungen