



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 81 760 B4** 2009.12.03

(12)

Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **197 81 760.2**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP97/03168**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1998/000475**
(86) PCT-Anmeldetag: **18.06.1997**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **08.01.1998**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **17.06.1999**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.12.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 19/38** (2006.01)
G02F 1/335 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
961105798 01.07.1996 EP
(62) Teilung in:
197 58 967.7
(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Hanmer, James, Ringwood, Hampshire, GB;
Verrall, Mark, Blandford Forum, Dorset, GB

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	195 04 224	A1
DE	42 26 994	A1
WO	96/25 470	A1

(54) Bezeichnung: **Kompensationsfilm und seine Verwendung in einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung**

(57) Hauptanspruch: Kompensationsfilm mit mindestens einer Schicht aus anisotropem Polymer mit homöotroper bzw. geneigt homöotroper Molekülerorientierung, dadurch gekennzeichnet, daß der Kompensationsfilm erhältlich ist durch

A) Auftragen einer Mischung aus einem polymerisierbaren mesogenen Material, enthaltend:

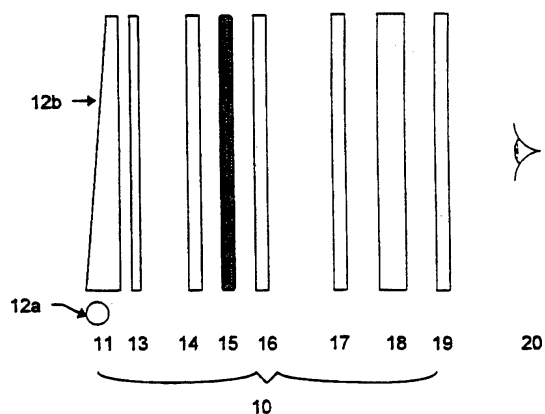
a) mindestens eine mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen in Gegenwart,

b) eines Initiators,

auf ein Substrat in Form einer Schicht,

B) Ausrichten der Mischung zu einer homöotropen bzw. geneigt homöotropen Orientierung,

C) Polymerisation der Mischung durch Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Kompensationsfilm, der mindestens eine Schicht aus einem anisotropen Polymer aufweist, das erhältlich ist durch Polymerisation einer Mischung aus einem polymerisierbaren mesogenen Material, enthaltend

- a) mindestens eine mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen in Gegenwart
- b) eines Initiators,
- c) gegebenenfalls einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen sowie
- d) gegebenenfalls eines Stabilisators,

dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus anisotropem Polymer eine homöotrope bzw. geneigt homöotrope Molekülorientierung aufweist.

[0002] Die Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Kompensationsfilme. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung dieser Kompensationsfilme in einer Flüssigkristallanzeige, insbesondere zur Kompensation der Blickwinkelabhängigkeit der Phasenverzögerung des von einem Breitband-Reflektivpolarisator durchgelassenen Lichts.

[0003] [Abb. 1a](#) und [Fig. 1b](#) zeigen eine Anzeigevorrichtung enthaltend einen Kompensationsfilm gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0004] [Abb. 2](#) zeigt das Spektrum eines Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisators, der in Verbindung mit den Kompensationsfilmen in einer speziellen Ausführungsform eingesetzt werden kann.

[0005] [Abb. 3](#) zeigt die Meßanordnung gemäß Beispiel 1.

[0006] [Abb. 4](#) zeigt die Abhängigkeit der Leuchtdichte vom Blickwinkel für einen Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisator bei Verwendung mit einem und ohne einen Kompensationsfilm.

[0007] [Abb. 5](#) zeigt die Abhängigkeit der Farbdifferenz vom Blickwinkel für einen Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisator bei Verwendung mit einem und ohne einen Kompensationsfilm.

[0008] Aus der EP 0 606 940 ist ein cholesterischer Reflektivpolarisator bekannt, der zirkular polarisiertes Licht oder bei Verwendung in Verbindung mit einem Viertelwellen-Verzögerungsfilm linear polarisiertes Licht hoher Leuchtdichte über einen breiten Wellenlängenbereich erzeugt. Mit zunehmenden Blickwinkeln kommt es jedoch zu einer allmählichen Verschlechterung der optischen Eigenschaften dieses Polarisators, wie z. B. der Leuchtdichte und des Kontrastverhältnisses.

[0009] Es war deshalb wünschenswert, über einen Kompensationsfilm zu verfügen, der bei Verwendung in Verbindung mit einem cholesterischen Breitband-Reflektivpolarisator wie dem oben beschriebenen zu einer Verbesserung der optischen Eigenschaften des Polarisators über einen breiten Blickwinkelbereich führen würde.

[0010] Kompensationsfilme sind im Stande der Technik bereits beschrieben worden. In der Regel verwendet man für diesen Zweck monoaxial gestreckte Filme aus einem isotropen oder einem Flüssigkristall-Polymer. Kompensationsfilme aus polymerisierten Mischungen reaktiver mesogener Verbindungen wurden ebenfalls genannt.

[0011] Aus der JP 05-142531 ist beispielsweise ein Kompensator bekannt, der ein in der Normalrichtung des Films ausgerichtetes nematisches Flüssigkristall-Polymer enthält. Die Herstellung des Kompensators erfolgt durch Ausrichten eines Flüssigkristalls, der in einer Glaszelle homöotrop orientiert wird. Die Ausrichtung eines wie aus der JP 05-142531 bekannten Flüssigkristalls ist jedoch häufig schwer realisierbar und erfordert hohe Temperaturen. Außerdem ist das wie in der JP 05-142531 beschriebene Polymerisationsverfahren in einer Glaszelle mit anschließender Entfernung der Glasplatten aufwendig und eignet sich nicht für großtechnische Darstellung.

[0012] Von Heynderickx, Broer et al. wird in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 203 (1991), 113–126, ein Kompensationsfilm für STN-Anzeigen beschrieben, der aus einer polymerisierten Mischung eines achiralen mesogenen Di-

acrylats und eines chiralen Dotierstoffs besteht. Die Flüssigkristallmoleküle in diesem Film besitzen eine planare Orientierung, d. h. eine parallel zur Filmebene verlaufende Orientierung. Polymerisierbare flüssigkristalline Zusammensetzungen mit lediglich einer polymerisierbaren Verbindung wie die aus dieser Druckschrift bekannten besitzen im allgemeinen hohe Schmelzpunkte, wodurch wiederum hohe Temperaturen für die Ausrichtung und Polymerisation erforderlich sind, was bei der Herstellung solcher Filme von großem Nachteil ist.

[0013] Des weiteren werden die in der JP 05-142531 und von Heinderickx, Broer et al. beschriebenen Kompensatoren zur Kompensation eines cholesterischen Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisators in Verbindung mit einer Flüssigkristallanzeige vorgesehen.

[0014] DE 195 04 224 A1 beschreibt einen cholesterischen Polymerfilm, erhältlich durch Ausrichtung eines chiralen, copolymerisierbaren Materials und anschließende in-situ UV-Polymerisation. Ein Polymerfilm gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer homöotropen oder geneigt homöotropen Orientierung wird darin jedoch nicht offenbart.

[0015] DE 42 26 994 A1 beschreibt hochvernetzte anisotrope Polymere erhältlich durch in-situ Vernetzung von direaktiven Monomeren im flüssigkristallinen Phasenzustand. Ein Polymerfilm hergestellt einem mesogenen Material enthaltend monoreaktive und direaktive mesogene Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung wird darin jedoch nicht offenbart.

[0016] WO 96/25470 A1 beschreibt einen anisotropen Polymerfilm erhältlich durch Ausrichtung eines flüssigkristallinen polymerisierbaren Materials und anschließend in-situ UV-Polymerisation. Ein Polymerfilm gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer homöotropen oder geneigt homöotropen Orientierung wird darin jedoch nicht offenbart.

[0017] Somit besteht weiterhin ein großer Bedarf an Kompensationsfilmen, die bei Verwendung in Verbindung mit einem cholesterischen Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisator die optischen Eigenschaften des Polarisators über einen breiten Blickwinkelbereich verbessern, die leicht herzustellen sind und die die oben besprochenen Nachteile der Kompensationsfilme aus dem Stande der Technik nicht aufweisen.

[0018] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Kompensationsfilm mit diesen Eigenschaften bereit zustellen. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer solch einen Kompensationsfilm enthaltenden Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann aus der nachfolgenden Beschreibung ohne weiteres ersichtlich.

[0019] Es wurde gefunden, dass diese Aufgaben durch Bereitstellung eines Kompensationsfilms mit einer homöotropen bzw. geneigt homöotropen Molekülorientierung gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst werden können.

[0020] Gegenstand der Erfindung ist ein Kompensationsfilm mit mindestens einer Schicht aus anisotropem Polymer mit homöotroper bzw. geneigt homöotroper Molekülorientierung, dadurch gekennzeichnet, dass dieser Kompensationsfilm erhältlich ist durch

- A) Auftragen einer Mischung aus einem polymerisierbaren mesogenen Material, enthaltend:
 - a) mindestens eine mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen in Gegenwart
 - b) eines Initiators,
 - c) gegebenenfalls eine nichtmesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen sowie
 - d) gegebenenfalls einen Stabilisator
 auf mindestens ein Substrat in Form einer Schicht,
- B) Ausrichten der Mischung zu einer homöotropen bzw. geneigt homöotropen Orientierung,
- C) Polymerisation der Mischung durch Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung,
- D) gegebenenfalls zumindest eine Wiederholung der Schritte A), B) und C) sowie
- E) gegebenenfalls Entfernen eines oder beider Substrate aus dem polymerisierten Material.

[0021] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von (mindestens einem Kompensationsfilm oder einer Kombination aus Polarisatoren und optischen Kompensatoren mit mindestens einem Kompensationsfilm, wie vor- und nachstehend beschrieben) in einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung mit einer Flüssigkristallzelle.

[0022] In einer Ausführungsform ist die Flüssigkristall-Anzeigenvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Breitband-Reflektivpolarisator aufweist. Die Bandbreite des von diesem Breitband-Reflektivpolarisator reflektierten Wellenlängenband beträgt mindestens 100, vorzugsweise mindestens 150 nm.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform ist die Flüssigkristall-Anzeigenvorrichtung dadurch gekennzeichnet, dass der Kompensationsfilm über einen breiten Blickwinkelbereich eine dem Betrage nach gleiche oder im wesentlichen gleiche Phasenverzögerung mit entgegengesetztem Vorzeichen wie die Phasenverzögerung des Breitband-Reflektivpolarisators aufweist.

[0024] In einer weiteren Ausführungsform ist die Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kompensationsfilm um einen Verbundfilm mit zwei oder mehr Schichten aus einem anisotropen Polymer handelt, wobei mindestens eine der Schichten eine homöotrope bzw. geneigt homöotrope Orientierung aufweist.

[0025] In einer weiteren Ausführungsform ist die Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Schicht des Verbundkompensationsfilms eine optische Symmetrieachse mit einer anderen Orientierung als die der optischen Symmetrieachse mindestens einer anderen dieser Schichten aufweist.

[0026] In einer noch weiteren Ausführungsform ist die Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung dadurch gekennzeichnet, daß der Kompensationsfilm mindestens eine Schicht aus einem anisotropen Polymer aufweist, das eine optische Symmetrieachse mit einem Anstellwinkel bezüglich der Schichtebene im Bereich von weniger als 90 Grad, aber mehr als 45, vorzugsweise mehr als 60, insbesondere mehr als 75 Grad besitzt.

[0027] Im Zusammenhang mit den Schichten aus anisotropem Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff homöotrope Orientierung vor- und nachstehend, daß die optische Symmetrieachse der Schichten entweder senkrecht oder im wesentlichen senkrecht zur Schicht orientiert ist.

[0028] Analog dazu bedeutet der Begriff geneigt homöotrope Orientierung, daß die optische Symmetrieachse dieser Schicht zur Schichtebene einen Anstellwinkel im Bereich von weniger als 90 Grad, aber mehr als 45, vorzugsweise mehr als 60, insbesondere mehr als 75 Grad aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt dieser Anstellwinkel im Bereich von 88 bis 75, vorzugsweise 86 bis 80 Grad.

[0029] Unter dem im Zusammenhang mit einem optischen Film oder einer Kombination aus optischen Filmen, wie z. B. Kompensations- oder Polarisationsfilmen, gemäß der vorliegenden Erfindung genannten Begriff Blickwinkel soll vor- und nachstehend der zur Normalen der Filmebene gemessene Winkel verstanden werden, unter dem beispielsweise der Kontrast, die Helligkeit und/oder die Farbverschiebung des Films durch eine akzeptable Höhe für die vorgesehene Anwendung charakterisiert sind.

[0030] Unter dem Begriff breiter Blickwinkelbereich soll verstanden werden, dass dazu Blickwinkel zählen, die von der Normalen der Filmebene gemessen werden und die im Idealfall im Bereich von 0 bis ± 90 Grad und vorzugsweise von mindestens 0 bis ± 85 Grad liegen. Bei den meisten Anwendungen ist ein Bereich von 0 bis ± 75 Grad akzeptabel. In spezifischen Ausführungsformen der Anzeige sind Winkel im Bereich von 0 bis ± 60 oder auch 0 bis ± 50 Grad noch geeignet.

[0031] Der Kompensationsfilm ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material mindestens eine mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen enthält.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Kompensationsfilm dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus polymerisierbarem Material zwei oder mehr mesogene Verbindungen mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe enthält.

[0033] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Kompensationsfilm dadurch gekennzeichnet, dass das polymerisierbare Material ein dreidimensionales Netzwerk bildet.

[0034] Unter den Begriffen reaktive mesogene Verbindung, reaktiver Flüssigkristall (reaktive Flüssigkristallverbindung) bzw. reaktive flüssigkristalline Verbindungen sollen Verbindungen mit einer stäbchenförmigen, brettförmigen oder scheibchenförmigen mesogenen Gruppe verstanden werden. Diese mesogenen Verbindungen müssen nicht unbedingt selbst Mesophasenverhalten zeigen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen sie in Mischungen mit anderen Verbindungen oder nach Polymerisation der

reinen mesogenen Verbindungen oder der die mesogenen Verbindungen enthaltenden Mischungen Mesophasenverhalten.

[0035] Die polymerisierbare Mischung enthält reaktive mesogene Verbindungen mit einer polymerisierbaren Gruppe. Diese Verbindungen sind im allgemeinen leichter und kostengünstiger zu synthetisieren. Des weiteren zeigen Mischungen, die nur monoreaktive Verbindungen enthalten, häufig eine höhere Stabilität gegenüber ungewollter spontaner Polymerisation als Mischungen, die direaktive Verbindungen enthalten.

[0036] Des weiteren enthält die polymerisierbare Mischung reaktive mesogene Verbindungen mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen (multifunktionelle Verbindungen). Bei der Polymerisation solch einer Mischung entsteht ein dreidimensionales polymeres Netzwerk. Ein aus solch einem Netzwerk bestehender Kompensationsfilm ist selbsttragend und zeigt eine hohe mechanische und thermische Stabilität sowie eine geringe Temperaturabhängigkeit seiner physikalischen Eigenschaften.

[0037] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die polymerisierbare Mischung zwecks Erhöhung der Vernetzung des Polymers bis zu 20% einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen. Als Beispiele für typische difunktionelle nichtmesogene Monomere sind Alkyldiacrylate oder Alkyldimethacrylate mit Alkylgruppen von 1 bis 20 C-Atomen zu nennen. Als Beispiele für typische nichtmesogene Monomere mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylpropan-trimethacrylat und Pentaerythritetraacrylat zu nennen.

[0038] Durch Variieren der Konzentration an multifunktionellen mesogenen bzw. nicht mesogenen Verbindungen lassen sich die Vernetzungsdichte des Polymerfilms und dadurch dessen physikalische und chemische Eigenschaften, wie z. B. der Glaspunkt, der auch für die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften des Kompensators von Bedeutung ist, sowie die thermische und mechanische Stabilität oder die Lösungsmittelbeständigkeit leicht aufeinander abstimmen.

[0039] Die polymerisierbare Mischung wird auf mindestens ein Substrat in Form einer Schicht aufgetragen, ausgerichtet und polymerisiert. Als Substrat kann beispielsweise sowohl eine Glas- oder Quarzplatte als auch eine Kunststoffolie oder Kunststoffplatte verwendet werden. Es ist ebenfalls möglich, auf der aufgetragenen Mischung vor, während und/oder nach der Polymerisation ein zweites Substrat aufzubringen. Nach der Polymerisation können die Substrate gegebenenfalls entfernt werden. Bei Verwendung von zwei Substraten sollte, falls das Aushärten mittels aktinischer Strahlung erfolgt, mindestens eines der Substrate für die bei der Polymerisation verwendete aktinische Strahlung durchlässig sein.

[0040] Es können isotrope oder doppelbrechende Substrate zum Einsatz kommen. Wird das Substrat nach der Polymerisation nicht aus dem polymerisierten Film entfernt, so verwendet man vorzugsweise isotrope Substrate.

[0041] Vorzugsweise ist mindestens ein Substrat ein Kunststoffsubstrat, wie z. B. eine Film aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyvinylalkohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC), vorzugsweise eine PET Film. Als doppelbrechendes Substrat läßt sich beispielsweise eine monoaxial gestreckte Kunststoffolie verwenden.

[0042] Zur Erzielung einer homöotropen bzw. geneigt homöotropen Ausrichtung wird das mesogene Material vorzugsweise auf Substrate mit einer Orientierungsschicht aufgetragen. Als auf Glassubstraten verwendete Orientierungsmittel sind beispielsweise Alkyltrichlorsilan oder Lecithin geeignet, während bei Kunststoffsubstraten dünne Schichten aus Lecithin, Siliciumdioxid oder hochgeneigte Orientierungsschichten aus Polyimid als Orientierungsmittel eingesetzt werden können. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Substrat eine mit Siliciumdioxid beschichtete Kunststoffolie verwendet.

[0043] Die Polymerisation der mesogenen Mischung erfolgt durch Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung. Unter aktinischer Strahlung versteht man Bestrahlung mit Licht, Röntgenstrahlen, Gammastrahlen oder Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen, wie z. B. Ionen oder Elektronen. Besonders bevorzugt verwendet man UV-Licht. Die Bestrahlungswellenlänge liegt vorzugsweise bei 250 nm bis 400 nm, besonders bevorzugt bei 340 nm bis 380 nm.

[0044] Als aktinische Strahlungsquelle kann beispielsweise eine einzelne UV-Lampe oder ein Satz von UV-Lampen verwendet werden. Bei Verwendung einer hohen Lampenleistung kann die Aushärtzeit verringert werden. Die von der bei der Erfindung verwendeten Lampe erzeugte Bestrahlungsdichte beträgt vorzugsweise

0,01 bis 100 mW/cm², besonders bevorzugt 10 bis 50 mW/cm².

[0045] Die Aushärtzeit hängt u. a. von der Reaktivität des polymerisierbaren mesogenen Materials, der Schichtdicke der aufgetragenen Schicht, der Art des Polymerisationsinitiators und der Leistung der UV-Lampe ab. Für Massenfertigung werden kurze Aushärtzeiten bevorzugt.

[0046] Die Durchführung der Polymerisation erfolgt in Gegenwart eines die Wellenlänge der aktinischen Strahlung absorbierenden Initiators. Bei der Polymerisation mittels UV-Licht kann z. B. ein Fotoinitiator verwendet werden, der sich bei UV-Bestrahlung zu freien Radikalen zersetzt, durch die die Polymerisationsreaktion gestartet wird. Bei der Aushärtung von reaktiven mesogenen Verbindungen z. B. mit reaktiven Vinyl- oder Epoxidgruppen ist es ebenfalls möglich, einen kationischen Fotoinitiator zu verwenden, bei dem das Fotoaushärten anstelle von freien Radikalen mittels Kationen erfolgt. Die Polymerisation kann auch mit einem Initiator gestartet werden, der sich beim Erhitzen oberhalb einer bestimmten Temperatur zersetzt.

[0047] Außer licht- bzw. temperaturempfindlichen Initiatoren kann die polymerisierbare Mischung auch noch eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten wie z. B. Katalysatoren, Stabilisatoren, unter Copolymerisation reagierende Monomere oder oberflächenaktive Verbindungen enthalten.

[0048] In manchen Fällen ist es von Vorteil, zur Unterstützung der Ausrichtung und zum Ausschluß von Sauerstoff, der die Polymerisation inhibieren könnte, ein zweites Substrat aufzubringen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Aushärtung unter einer Schutzgasatmosphäre durchzuführen. Verwendet man geeignete Fotoinitiatoren und eine UV-Lampe mit hoher Leistung, so kann die Aushärtung jedoch auch an der Luft erfolgen. Bei Verwendung eines kationischen Fotoinitiators ist es meistens nicht erforderlich, unter Sauerstoffausschluß zu arbeiten, während Wasser jedoch ausgeschlossen werden muß. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation des polymerisierbaren mesogenen Materials unter einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter einer Stickstoffatmosphäre, durchgeführt.

[0049] Zur Herstellung von Polymerfilmen mit guter Ausrichtung muß die Polymerisation in der Flüssigkristallphase der Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material im homöotrop bzw. geneigt homöotrop ausgerichteten Zustand durchgeführt werden. Daher wird vorzugsweise eine polymerisierbare Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt von 100°C oder darunter, insbesondere 60°C oder darunter, verwendet, damit die Aushärtung in der flüssigkristallinen Phase der Mischung bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Dadurch vereinfacht sich das Polymerisationsverfahren, was insbesondere bei Massenfertigung von Bedeutung ist. Härtungstemperaturen unter 100°C sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Härtungstemperaturen unter 60°C.

[0050] Es können Mischungen aus polymerisierbarem mesogenem Material mit nematischen oder smektischen Phasen zum Einsatz kommen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Polymerisation in der smektischen Phase, besonders bevorzugt in der Phase smektisch A der polymerisierbaren mesogenen Mischung.

[0051] In der smektischen Phase wird die Ausrichtung vor dem Aushärten weniger leicht gestört.

[0052] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Kompensationsfilm in Verbindung mit einem Reflektivpolarisator und einem optischen Viertelwellenverzögerer eingesetzt. Der Kompensationsfilm kann an den Reflektivpolarisator als getrenntes optisches Element angeschlossen werden. Vorzugsweise werden der Reflektivpolarisator und der Kompensationsfilm miteinander zu einem einzelnen optischen Element integriert. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, daß man den Kompensationsfilm mit dem Reflektivpolarisator nach der Herstellung des Kompensationsfilms zu einem Laminat verklebt.

[0053] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das polymerisierbare mesogene Material direkt auf einen als Substrat dienenden Reflektivpolarisator aufgetragen und ausgehärtet, wodurch sich das Herstellungsverfahren vereinfacht.

[0054] In einer noch weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das polymerisierbare mesogene Material direkt auf einen als Substrat dienenden optischen Viertelwellenverzögerer aufgetragen und ausgehärtet.

[0055] Die Funktion des Reflektivpolarisators ist in [Abb. 1a](#) näher erläutert, in der ein den Schutzbereich der Erfindung jedoch nicht beschränkendes Beispiel für eine Anzeigevorrichtung gemäß einer bevorzugten Ausführungsform dargestellt ist. Die Hauptlichtrichtung entlang des Lichtwegs verläuft von der linken auf die rechte

Seite. Die Anzeigevorrichtung **10** besteht aus einer seitlich beleuchteten Hintergrundbeleuchtung **11**, dem sogenannten "back light", mit einer Lampe **12a** und einer Kombination aus Lichtleiter und Reflektor **12b**, einem Diffusor **13** und einer Polarisatorkombination aus einem Reflektivpolarisator **14** mit einer Schicht aus flüssigkristallinem Material mit helixförmig verdrehter Molekülorientierung, einem erfindungsgemäßen Kompensationsfilm **15**, einer Viertelwellenverzögerungsfolie **16** und einem linearen Polarisator **17**. In der Abbildung ist weiterhin eine Flüssigkristallzelle **18** und ein hinter der Anzeigezelle befindlicher zweiter linearer Polarisator **19** gezeigt.

[0056] Das von der back light **11** abgestrahlte Licht tritt mit der helixförmigen Molekülstruktur des Reflektivpolarisators **14** in Wechselwirkung, wodurch 50% der Intensität des auf den Reflektivpolarisator auftreffenden Lichts je nach dem Verdrehungssinn der helixförmigen Molekülstruktur des Reflektivpolarisators als rechtshändiges oder linkshändiges zirkular polarisiertes Licht austreten, während die anderen 50% des auftreffenden Lichts als zirkular polarisiertes Licht mit der entgegengesetzten Händigkeit reflektiert werden. Das reflektierte Licht wird durch die Back light depolarisiert und durch den Reflektor **12b** erneut auf den Reflektivpolarisator **14** gerichtet. Auf diese Weise werden theoretisch 100% des von der Back light abgestrahlten Lichts mit einer großen Bandbreite von Wellenlängen in zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Der Hauptanteil der durchgelassenen Komponente wird durch den Kompensationsfilm **15** kompensiert und durch die Viertelwellenverzögerungsfolie **16** in linear polarisiertes Licht umgewandelt und geht anschließend durch den linearen Polarisator **17**, während das durch die Viertelwellenverzögerungsfolie **16** nicht vollständig in linear polarisiertes Licht umgewandelte Licht, wie z. B. elliptisch polarisiertes Licht, nicht durch den linearen Polarisator **17** geht. Das linear polarisierte Licht durchquert dann die Anzeige **18** und den zweiten linearen Polarisator **19** und erreicht sodann den Bildbetrachter **20**.

[0057] [Fig. 1b](#) zeigt eine Anzeigevorrichtung gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mit dem im wesentlichen gleichen Aufbau wie in [Abb. 1a](#), mit dem Unterschied, daß der Kompensationsfilm **15** beim Betrachten aus der Richtung des einfallenden Lichts hier hinter dem Viertelwellenverzögerer **16** liegt.

[0058] Bei einer Flüssigkristallanzeige mit einer Kombination aus drei Komponenten, und zwar einem Breitband-Reflektivpolarisator **14**, einem Viertelwellenverzögerer **16** und einem linearen Polarisator **17**, aber ohne den erfindungsgemäßen Kompensationsfilm **15**, ist die Leuchtdichte bei Normaleinfallswinkel (Blickwinkel gleich 0°) und niedrigen Werten für den Blickwinkel höher als bei einer herkömmlichen Flüssigkristallanzeige mit einem linearen Polarisator **17** als einziger Komponente, d. h. ohne den Reflektivpolarisator **14** und den Viertelwellenverzögerer **16**.

[0059] In dem Maße wie die Anzeige mit den obengenannten drei Komponenten **14**, **16** und **17** unter einem zunehmenden Blickwinkel betrachtet wird, führt die durch den Reflektivpolarisator **14** selbst hervorgerufene zunehmende Phasenverzögerung jedoch zu einer deutlichen Abnahme der Leuchtdichte, die bei einem bestimmten Winkel mit dem für die herkömmliche Anzeige mit dem linearen Polarisator **17** als einziger Komponente gemessenen Wert übereinstimmt. Dieser niedrigste Winkel, bei dem die Leuchtdichte einer Anzeige mit den drei Komponenten Reflektivpolarisator **14**, Viertelwellenverzögerer **16** und linearer Polarisator **17** den für eine Anzeige mit **17** als einziger Komponente gemessenen Wert nicht mehr übersteigt, wird als "cross-over"-Winkel bezeichnet.

[0060] Wird in der Flüssigkristallanzeige neben den obengenannten drei Komponenten Reflektivpolarisator **14**, Viertelwellenverzögerer **16** und linearer Polarisator **17** als vierte Komponente ein erfindungsgemäßer Kompensationsfilm **15** verwendet, so kommt es zu einer deutlichen Erhöhung des "cross-over"-Winkels. Anders ausgedrückt wird die Zunahme der Helligkeit, d. h. die durch Verwendung des Reflektivpolarisators **14** und des Viertelwellenverzögerers **16** bei niedrigen Blickwinkeln erzielte Erhöhung der Leuchtdichte auch auf hohe Blickwinkel ausgedehnt.

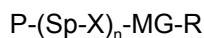
[0061] Der "cross-over"-Winkel einer Anzeige mit einer Polarisatorkombination und einem Kompensationsfilm gemäß der vorliegenden Erfindung beträgt vorzugsweise 30° oder mehr, besonders bevorzugt 40° oder mehr, ganz besonders bevorzugt 50° oder mehr.

[0062] Die Leuchtdichte einer Anzeige mit einem Breitband-Reflektivpolarisator, einer Viertelwellenverzögerungsfolie und einem Kompensationsfilm gemäß der vorliegenden Erfindung ist bei Blickwinkeln von 0° bis 90°, d. h. allen möglichen Blickwinkeln, vorzugsweise höher als die einer Anzeige ohne den Kompensationsfilm.

[0063] Die Farbdifferenz (ΔE^*_{uv} im $L^*u^*v^*$ -Farbraum nach CIE 1976) einer Anzeige mit einem Breitband-Re-

flektivpolarisator, einer Viertelwellenverzögerungsfolie und einem Kompensationsfilm gemäß der vorliegenden Erfindung ist bei Blickwinkeln von 0° bis 90°, d. h. allen möglichen Blickwinkeln, vorzugsweise niedriger als die einer Anzeige ohne den Kompensationsfilm.

[0064] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den in der Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material verwendeten Verbindungen um Verbindungen der Formel I



I

worin

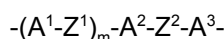
P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Abstandsgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,

X eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O- oder eine Einfachbindung,

n 0 oder 1,

MG eine mesogene oder mesogenitätsfördernde Gruppe bedeuten, die vorzugsweise aus der Formel II ausgewählt ist,



II

worin

A¹, A² und A³ jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin zusätzlich eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenyl oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei all diese Gruppen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano- oder Nitrogruppen oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, einfach oder mehrfach substituiert sein können,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C=C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung und

m 0, 1 oder 2

sowie

R einen Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeuten, der gegebenenfalls durch Halogen oder CN einfach oder mehrfach substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander auch durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S- oder -C=C- so ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder R wahlweise auch Halogen oder Cyano bedeutet oder R unabhängig eine der für P-(Sp-X)_n- angegebenen Bedeutungen besitzt.

[0065] Besonders bevorzugt sind polymerisierbare Mischungen mit mindestens zwei reaktiven mesogenen Verbindungen, von denen mindestens eine eine Verbindung der Formel I ist.

[0066] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die reaktiven mesogenen Verbindungen aus Verbindungen entsprechend Formel I ausgewählt, worin R eine der oben angegebenen Bedeutungen für P-(Sp-X)_n- besitzt.

[0067] Bevorzugt sind mesogene Zweiring- und Dreiringverbindungen.

[0068] Vorzugsweise bedeutet Halogen F oder Cl.

[0069] Unter den Verbindungen der Formel I sind besonders jene bevorzugt, bei denen R F, Cl, Cyano, Alkyl oder Alkoxy bedeutet oder die für P-(Sp-X)_n- angegebene Bedeutung besitzt und MG die Formel II aufweist, worin Z¹ und Z² -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeuten.

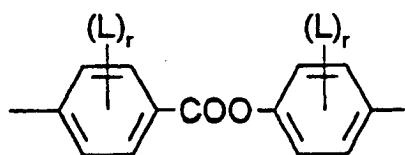
[0070] Eine kleinere Gruppe von bevorzugten mesogenen Gruppen der Formel II ist nachstehend aufgeführt. Der Einfachheit halber bedeuten in diesen Gruppen Phe 1,4-Phenylen, PheL eine 1,4-Phenylengruppe, die durch mindestens eine Gruppe L substituiert ist, wobei L F, Cl, CN oder eine gegebenenfalls fluoriierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, und Cyc 1,4-Cyclohexylen.

-Phe-Z ² -Phe-	II-1
-Phe-Z ² -Cyc-	II-2
-PheL-Z ² -Phe-	II-3
-PheL-Z ² -Cyc-	II-4
-Phe-Z ² -PheL-	II-5
-Phe-Z ¹ -Phe-Phe-	II-6
-Phe-Z ¹ -Phe-Cyc-	II-7
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-	II-8
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Cyc-	II-9
-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Phe-	II-10
-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Cyc-	II-11
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ² -Phe-	II-12
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -PheL-	II-13
-PheL-Z ¹ -Phe-Z ² -PheL-	II-14
-PheL-Z ¹ -PheL-Z ² -Phe-	II-15
-PheL-Z ¹ -PheL-Z ² -PheL-	II-16

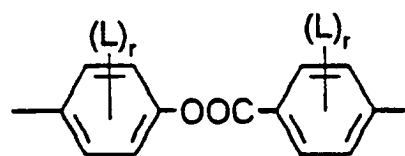
[0071] In diesen bevorzugten Gruppen besitzen Z¹ und Z² die in der oben beschriebenen Formel I angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeuten Z¹ und Z² -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder -CH=CH-COO-.

[0072] Vorzugsweise bedeutet L F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, insbesondere F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ und OCF₃, besonders bevorzugt F, CH₃, OCH₃ und COCH₃.

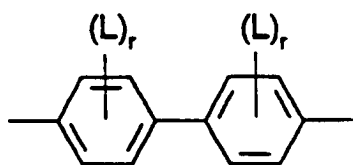
[0073] Besonders bevorzugt sind Verbindungen, worin MG aus folgenden Formeln ausgewählt ist,



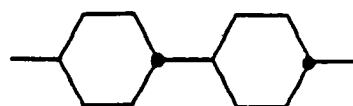
IIa



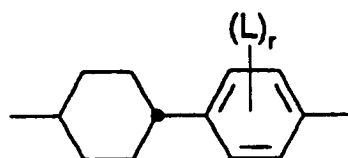
IIb



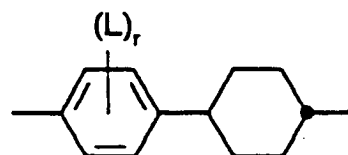
IIc



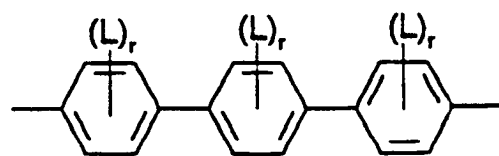
IIId



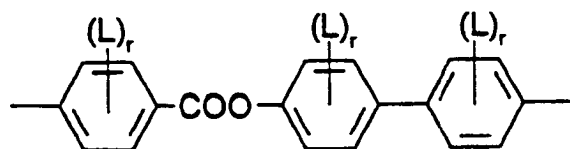
IIe



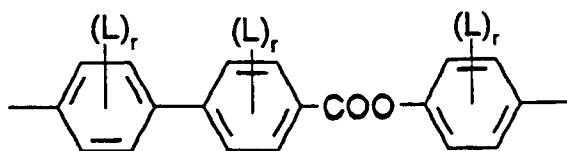
IIIf



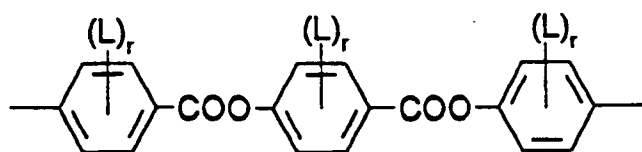
IIg



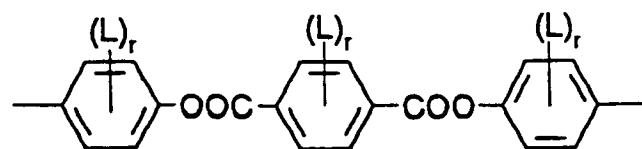
IIh



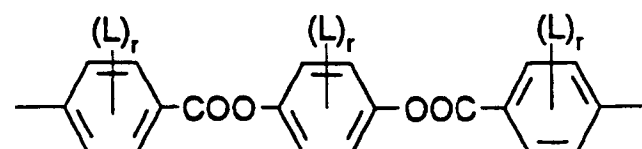
IIIi



IIk



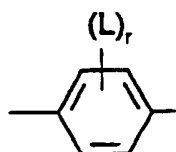
IIIm



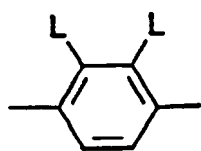
IIIn

worin L die obenangegebene Bedeutung besitzt und r 0, 1 oder 2 ist.

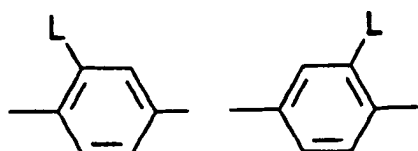
[0074] Besonders bevorzugt bedeutet die Gruppe



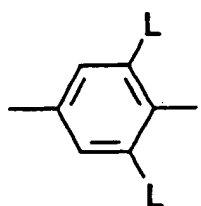
in diesen bevorzugten Formeln



oder



des weiteren



wobei die Reste L jeweils unabhängig voneinander eine der obenangegebenen Bedeutungen besitzen.

[0075] Besonders bevorzugt bedeutet R in diesen bevorzugten Verbindungen CN, F, Cl, OCF₃ oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder es besitzt eine der für P-(Sp)_n- angegebenen Bedeutungen.

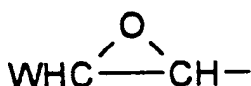
[0076] Falls R einen Alkyl- oder Alkoxyrest bedeutet, d. h. wo die endständige CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und bedeutet somit vorzugsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, des weiteren beispielsweise Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

[0077] Oxaalkyl, d. h. wo eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, bedeutet vorzugsweise zum Beispiel geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

[0078] Zusätzlich können mesogene Verbindungen der Formel I mit einer achiralen verzweigten Gruppe R aufgrund einer Verringerung der Kristallisationsneigung gelegentlich beispielsweise als Comonomere von Bedeutung sein.

[0079] Derartige verzweigte Gruppen weisen in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung auf. Als achirale verzweigte Gruppen sind Isoopropyl, Isobutyl (= Methylpropyl), Isopentyl (= 3-Methylbutyl), Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

[0080] Vorzugsweise ist P aus CH₂=CW-COO-, WCH=CH-O-,



oder CH₂=CH-Phenyl-(O)_k- mit W gleich H, CH₃ oder Cl und k gleich 0 oder 1 ausgewählt.

[0081] Besonders bevorzugt bedeutet P eine Vinylgruppe, eine Acrylatgruppe, eine Methacrylatgruppe, eine Propenylethergruppe oder eine Epoxidgruppe, ganz besonders bevorzugt eine Acrylatgruppe.

[0082] Was die Abstandsgruppe Sp betrifft, so können alle dem Fachmann für diesen Zweck bekannte Gruppen zum Einsatz kommen. Die Abstandsgruppe Sp ist mit der polymerisierbaren Gruppe P vorzugsweise über eine Ester- oder Ethergruppe oder eine Einfachbindung verknüpft. Bei der Abstandsgruppe Sp handelt es sich vorzugsweise um eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, worin zusätzlich eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C=C- ersetzt sein können.

[0083] Beispiele für typische Abstandsgruppen sind -(CH₂)_o-, -(CH₂CH₂O)_rCH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂- mit o gleich einer ganzen Zahl von 2 bis 12 und r gleich einer ganzen Zahl von 1 bis 3.

[0084] Als Abstandsgruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-thioethylen, Ethylen-N-methyliminoethylen und 1-Methylalkylen bevorzugt.

[0085] Für den Fall, daß R oder Q² eine Gruppe der Formel P-Sp-X- bzw. P-Sp- bedeutet, können die Abstandsgruppen auf beiden Seiten des mesogenen Kerns gleich oder verschieden sein.

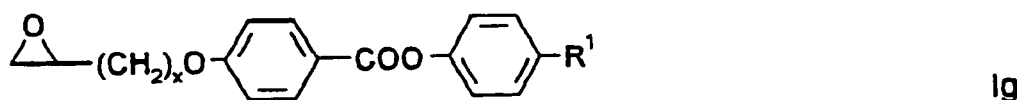
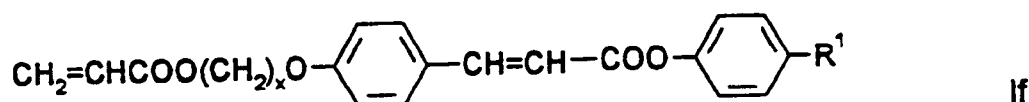
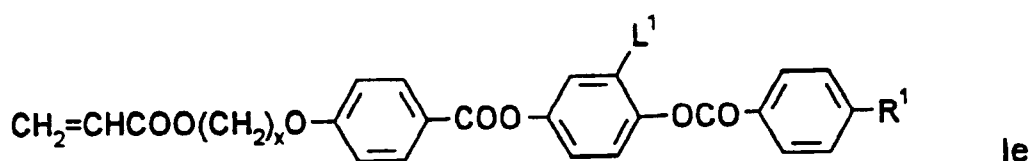
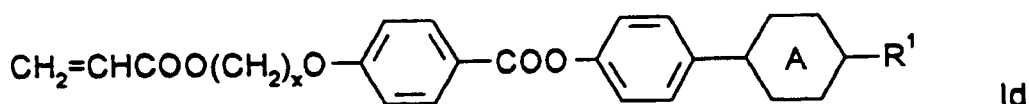
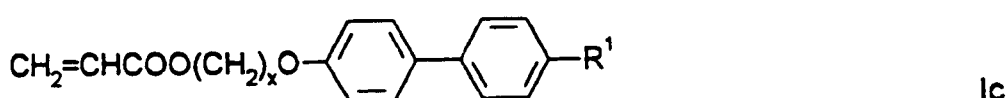
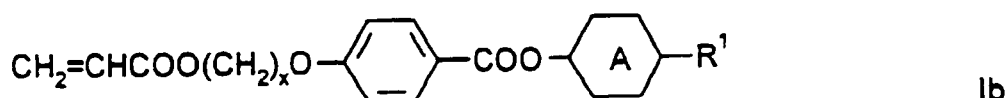
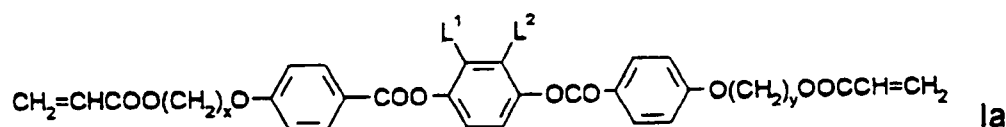
[0086] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin n 1 bedeutet.

[0087] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung des erfindungsgemäßen Kompensators durch Copolymerisation von Mischungen mit Verbindungen der Formel I mit n gleich 0 und Verbindungen der Formel I mit n gleich 1.

[0088] Beispiele für typische Vertreter der polymerisierbaren mesogenen Verbindungen der Formel I finden sich in der WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, DE 44 08 171 und DE 44 05 316. Die aus diesen

Patentschriften bekannten Verbindungen sind jedoch lediglich als Beispiele anzusehen, durch die der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nicht eingeschränkt werden soll.

[0089] Des weiteren sind Beispiele für typische Vertreter der polymerisierbaren mesogenen Verbindungen in der folgenden Auflistung von Verbindungen aufgeführt, die jedoch lediglich als Veranschaulichung aufzufassen ist, ohne den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung zu beschränken:



[0090] In diesen Verbindungen bedeuten x und y jeweils unabhängig voneinander 1 bis 12, A eine 1,4-Phenylen- oder 1,4-Cyclohexylengruppe, R¹ Halogen, Cyano oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen und L¹ und L² jeweils unabhängig voneinander H, Halogen, CN oder eine Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen.

[0091] Die Herstellung der vor- und nachstehend offenbarten reaktiven mesogenen Verbindungen kann nach an sich bekannten, in den oben zitierten Druckschriften und beispielsweise in den Standardwerken der organischen Chemie, wie z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0092] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Kompensationsfilm aus einer Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material erhältlich, das folgende Komponenten enthält:

- a1) 10 bis 99 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,
- a2) mehr als 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen,
- b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines Initiators,
- c) 0 bis 20 Gew.-% einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen sowie

d) 0 bis 1000 ppm eines Stabilisators.

[0093] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material 15 bis 99, vorzugsweise 40 bis 99, besonders bevorzugt 75 bis 99 Gew.-% an mindestens zwei verschiedenen mesogenen Verbindungen der Komponente a1) und weiterhin Komponenten a2) und b) und gegebenenfalls Komponenten c) und d), wie oben beschrieben.

[0094] Vorzugsweise enthält die Mischung gemäß dieser besonders bevorzugten Ausführungsform zwei oder drei verschiedene mesogene Verbindungen entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe.

[0095] Ganz besonders bevorzugt enthält die Mischung gemäß dieser besonders bevorzugten Ausführungsform vier oder mehr, insbesondere vier bis acht, vor allem vier bis sechs verschiedene mesogene Verbindungen entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe.

[0096] Der Anteil der jeweiligen mesogenen Verbindungen entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe an der Mischung gemäß dieser besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt vorzugsweise 5 bis 90, insbesondere 10 bis 80, vor allem 15 bis 65 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

[0097] In der Mischung gemäß der oben beschriebenen besonders bevorzugten Ausführungsform unterscheiden sich die verschiedenen mesogenen Verbindungen entsprechend Formeln I und II voneinander jeweils in mindestens einer der Gruppen P, Sp, X, A¹, A², A³, Z¹, Z² und R.

[0098] Die Mischung gemäß dieser besonders bevorzugten Ausführungsform enthält besonders bevorzugt weniger als 10 Gew.-% der Verbindungen der Komponente a2).

[0099] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material

a1) 15 bis 85 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

a2) 10 bis 80 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen, und weiterhin Komponente b) und gegebenenfalls Komponenten c) und d), wie oben beschrieben.

[0100] Die in den Mischungen gemäß den oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen enthaltenen polymerisierbaren Verbindungen der Formel I weisen vorzugsweise eine mesogene Gruppe, ausgewählt aus den bevorzugten Formeln II-1 bis II-16, auf. Besonders bevorzugt werden die polymerisierbaren Verbindungen in diesen bevorzugten Mischungen aus den oben angegebenen beispielhaften Formeln Ia bis Ig ausgewählt.

[0101] Ohne nähere Ausführung kann der Fachmann anhand der vorstehenden Beschreibung die vorliegende Erfindung voll nutzen. Die nachfolgenden Beispiele sind daher lediglich als Veranschaulichung und in keiner Weise als Beschränkung der restlichen Patentschrift aufzufassen.

[0102] Vorstehend und in den nachfolgenden Beispielen sind, falls nichts anderes vermerkt ist, alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celcius angegeben und alle Teile und Prozentangaben bedeuten Gewichtsteile und Gewichtsprozent. Zur Veranschaulichung des flüssigkristallinen Phasenverhaltens der Verbindungen werden folgende Abkürzungen benutzt:

K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch;

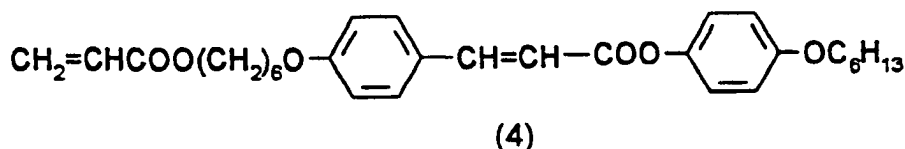
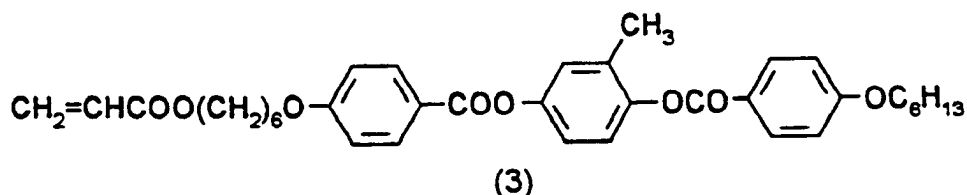
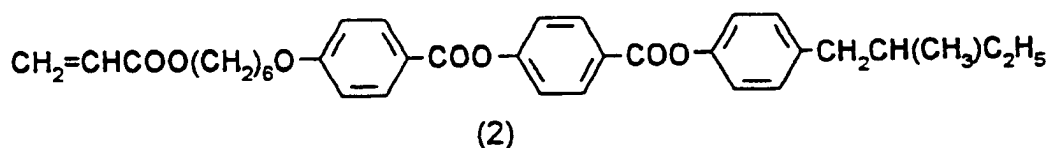
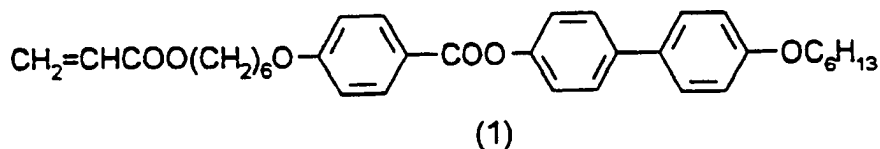
I = isotrop. Die zwischen zwei Symbolen stehenden Zahlen geben die Phasenumwandlungstemperaturen in Grad Celcius an.

Beispiel 1A – Vergleichsbeispiel

[0103] Es wurde folgende Mischung formuliert:

Verbindung (1)	24,5%
Verbindung (2)	24,5%
Verbindung (3)	24,5%
Verbindung (4)	24,5%
Irgacure 651	2,0%

[0104] Irgacure ist ein im Handel erhältlicher Fotoinitiator (Ciba-Geigy AG). Die Herstellung der Verbindung (1) ist in der DE 195 04 224 beschrieben. Die Verbindungen (2) bis (4) können analog hergestellt werden.



[0105] Die Mischung zeigt folgendes Mesophasenverhalten: S_A 76 Ch 121 I.

[0106] Zur Herstellung eines Kompensationsfilms wurde die Mischung in Cyclopentanon gelöst und durch ein 0,2-Mikron-PTFE-Filter filtriert. Man trug eine Probe mittels einer drahtumwickelten Rakel (in einer nominellen Schichtdicke von 12 Mikron) auf Glas auf und ließ das Lösungsmittel bei 50°C unter einer Stickstoffatmosphäre verdunsten. Anschließend wurde die Mischung unter einer Stickstoffatmosphäre durch 5-minütige Einwirkung von UV-Licht mit einer Bestrahlungsdichte von 70 mW/cm² zu einem anisotropen Polymerfilm mit einer Schichtdicke von 3 Mikron ausgehärtet.

[0107] Der Polymerfilm war optisch klar und zeigte bei Betrachtung unter einem optischen Polarisationsmikroskop bei Normaleinfallswinkel eine homöotrope Orientierung der mesogenen Gruppen und keine Doppelbrechung und mit zunehmendem Blickwinkel zunehmende Doppelbrechung.

[0108] Die Glasplatte mit dem homöotropen Film wurde auf einen Film aus einem cholesterischen Wellenlängenbreitbandpolarisationsfilm mittels einer Klebstoffschicht aufgeklebt.

[0109] Die Wellenlängenbreitband-Reflektivpolarisatorfolie bestand aus einer polymerisierten Mischung aus reaktiven cholesterischen mesogenen Verbindungen. Dieser Polarisator wies mehrfache Ganghöhen der cholesterischen Helix auf und besaß, wie in [Abb. 2](#) zu sehen ist, ein breites Reflexionsband mit einer Bandbreite von etwa 260 nm.

[0110] Die Klebstoffschicht wurde durch Aushärten einer aufgetragenen Mischung aus Hexandiol-diacrylat mittels 1% Irgacure 651 durch 3-minütige Einwirkung von UV-Licht mit einer Bestrahlungsdichte 70 mW/cm²

hergestellt und besaß eine Schichtdicke von 20 Mikron.

Beispiel 1B – Vergleichsbeispiel

[0111] Bei den nachstehend beschriebenen Messungen wurde die Leuchtdicke des aus einer handelsüblichen LCD-Back light **50** kommenden und durch eine wie in [Abb. 3](#) gezeigte Ausführungsform mit dem Reflektivpolarisator **51** und dem homöotropen Kompensationsfilm **52** aus 1A, eine Viertelwellenfolie (QWF) **53** und einem linearen Polarisator **54** (Polarisationsachse von 45° zur lichtstarken Achse der QWF) gehenden Lichts mit einer Farbkamera des Typs Minolta CS-100 **55** bei verschiedenen Blickwinkeln (–60° bis +60°) gemessen. Die Meßergebnisse sind in [Abb. 4](#) aufgeführt.

[0112] Zuerst wurden die Ergebnisse für eine nicht kompensierte Polarisatorkombination bestehend aus dem Reflektivpolarisator **51**, der QWF **53** und dem linearen Polarisator **54** (Kurve 4b), aber ohne den Kompensationsfilm **52**, mit den Ergebnissen aus dem gleichen Versuch unter Verwendung des linearen Polarisators **54** allein (Kurve 4a) verglichen.

[0113] Aus der Kurve 4b ist ersichtlich, daß gegenüber 4a eine Zunahme der Helligkeit, d. h. eine Erhöhung der Leuchtdichte, um ungefähr 44% bei Normaleinfallswinkel (Blickwinkel = 0°) gemessen wurde. Mit zunehmendem Blickwinkel kam es jedoch aufgrund der durch den Reflektivpolarisator selbst hervorgerufenen zunehmenden Phasenverzögerung zu einer deutlichen Abnahme der gemessenen Leuchtdichte, die bei einem "cross-over"-Winkel von 36° mit dem für den linearen Polarisator gemessenen Wert übereinstimmte.

[0114] Anschließend wurden die Ergebnisse mit einer kompensierten Polarisatorkombination bestehend aus dem Reflektivpolarisator **51**, dem homöotropen Kompensationsfilm **52**, der QWF **53** und dem linearen Polarisator **54** (4c) verglichen. Der "cross-over"-Winkel erhöhte sich von etwa 36° (ohne Kompensationsfilm) auf etwa 47° (mit Kompensationsfilm). Aus dem Vergleich der Kurven 4b (nicht kompensiert) und 4c (kompensiert) geht ebenfalls hervor, daß bei Verwendung des homöotropen Kompensationsfilms die Helligkeit bei allen Blickwinkeln deutlich zunahm.

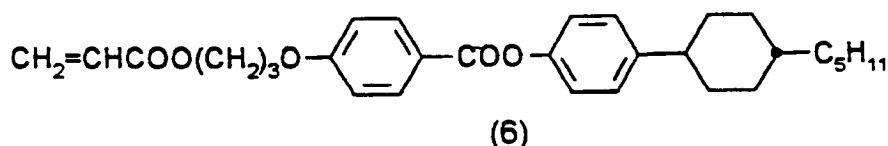
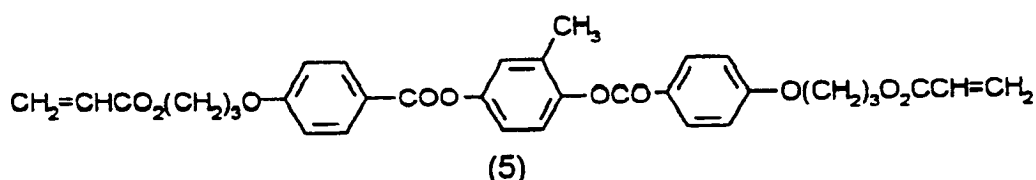
[0115] In [Abb. 5](#) ist die Farbdifferenz (ΔE^*_{uv} im $L^*u^*v^*$ -Farbraum nach CIE 1976) für die kompensierte (5b) und nicht kompensierte Probe (5a) dargestellt. Die Kompensationsfolie führt, wie aus Kurve 5b ersichtlich, mit zunehmendem Winkel zu einer geringeren Farbdifferenz im Vergleich mit der Probe ohne den Kompensationsfilm (Kurve 5a). Beispielsweise beträgt die Farbdifferenz der Probe mit Kompensationsfilm bei einem Blickwinkel von 40° etwa die Hälfte der Farbdifferenz der Probe ohne Kompensationsfilm.

Beispiel 2

[0116] Es wurde folgende Mischung formuliert:

Verbindung (5)	69%
Verbindung (6)	19%
Irgacure 651	12%

[0117] Die direaktive Verbindung (5) kann in Analogie zur Synthese der in der WO 93/22397 beschriebenen Verbindungen hergestellt werden. Die Verbindung (6) kann in Analogie zu den Verbindungen (1) bis (4) hergestellt werden.



[0118] Die Mischung zeigt folgendes Mesophasenverhalten: S_A 76 N 117 I.

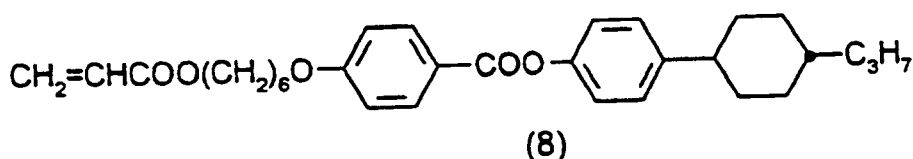
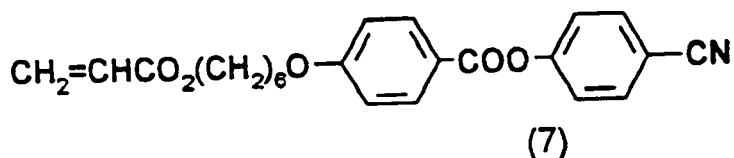
[0119] Man trug eine 20%ige Lösung der Mischung in Cyclopentanon auf ein mit Siliciumdioxid beschichtetes PET-Substrat auf und ließ das Lösungsmittel verdunsten. Anschließend wurde die Mischung durch Einwirkung von UV-Licht bei 60°C zu einem homöotrop orientierten Film ausgehärtet. Bei Verwendung dieses Films als Kompensator in einer wie in Beispiel 1B beschriebenen Ausführungsform wurde ein "cross-over"-Winkel von 60° beobachtet.

Beispiel 3

[0120] Es wurde folgende Mischung formuliert:

Verbindung (5)	40%
Verbindung (7)	10%
Verbindung (8)	46%
Irgacure 907	4%

[0121] Irgacure ist ein im Handel erhältlicher Fotoinitiator (Ciba-Geigy AG). Die Verbindungen (7) und (8) können in Analogie zu den Verbindungen (1) bis (4) hergestellt werden.



[0122] Ein Polymerfilm mit homöotroper Orientierung, der, wie vor- und nachstehend beschrieben, als Kompensator eingesetzt werden kann, wurde, wie in Beispiel 1A beschrieben, durch Auftragen, Ausrichten und Aushärten der obigen Mischung hergestellt.

[0123] Die obigen Beispiele lassen sich mit ähnlichem Erfolg wiederholen, wenn man die allgemein oder spezifisch beschriebenen Reaktanden und/oder Arbeitsbedingungen der vorliegenden Erfindung durch die in den obigen Beispielen verwendeten ersetzt.

[0124] Anhand der vorstehenden Beschreibung kann der Fachmann leicht die wesentlichen Merkmale der vorliegenden Erfindung feststellen und, ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Schutzbereich der Erfindung abzuweichen, verschiedene Änderungen und Modifikationen vornehmen, um die Erfindung an verschiedene Anwendungen und Bedingungen anzupassen.

Patentansprüche

1. Kompensationsfilm mit mindestens einer Schicht aus anisotropem Polymer mit homöotroper bzw. geneigt homöotroper Molekülorientierung, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kompensationsfilm erhältlich ist durch

A) Auftragen einer Mischung aus einem polymerisierbaren mesogenen Material, enthaltend:

a) mindestens eine mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen in Gegenwart,

b) eines Initiators,

auf ein Substrat in Form einer Schicht,

B) Ausrichten der Mischung zu einer homöotropen bzw. geneigt homöotropen Orientierung,

C) Polymerisation der Mischung durch Einwirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung.

2. Kompensationsfilm nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material eine nicht mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen

Gruppen (Komponente c) enthält.

3. Kompensationsfilm nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material einen Stabilisator (Komponente d) enthält.

4. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Wiederholung der Schritte A), B) und C) erfolgt.

5. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf der aufgetragenen Mischung vor, während oder nach der Polymerisation ein zweites Substrat aufgebracht wird.

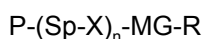
6. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eines oder beide Substrate aus dem polymerisierten Material entfernt werden.

7. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Substrat eine Kunststoffolie ist.

8. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material mindestens zwei mesogene Verbindungen mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe enthält.

9. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das polymerisierte Material ein dreidimensionales Netzwerk bildet.

10. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den polymerisierbaren mesogenen Verbindungen um Verbindungen der Formel I handelt,



I

worin

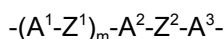
P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Abstandsgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,

X eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCOO- oder eine Einfachbindung,

n 0 oder 1,

MG eine mesogene oder mesogenitätsfördernde Gruppe bedeuten, die aus der Formel II ausgewählt ist,



II

worin

A¹, A² und A³ jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin zusätzlich eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei all diese Gruppen gegebenenfalls durch Halogen, Cyano- oder Nitrogruppen oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, ein- oder mehrfach substituiert sein können,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung,

m 0, 1 oder 2

sowie

R einen Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeuten, der gegebenenfalls durch Halogen oder CN einfach oder mehrfach substituiert sein kann, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander auch durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S- oder -C≡C- so ersetzt sein können, daß Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder R wahlweise auch Halogen oder Cyano bedeutet oder R unabhängig eine der für P-(Sp-X)_n- angegebenen Bedeutungen besitzt.

11. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material im wesentlichen aus

a1) 15 bis 85 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

a2) 10 bis 80 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit zwei oder

mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen,
b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines Initiators,
besteht.

12. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenen Material im wesentlichen aus
a1) 40 bis 99 Gew.-% mindestens zweier verschiedener mesogenen Verbindungen entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,
a2) mehr als 0 bis 90 Gew.-% mindestens einer mesogenen Verbindung entsprechend Formeln I und II mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen,
b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines Initiators,
besteht.

13. Kompensationsfilm nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente a1) 75 bis 99 Gew.-% mindestens zweier verschiedener mesogenen Verbindungen entsprechend Formeln I und II mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe enthält.

14. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material bis zu 20 Gew.-% einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen (Komponente c) enthält.

15. Kompensationsfilm nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus polymerisierbarem mesogenem Material bis zu 1000 ppm eines Stabilisators (Komponente d) enthält.

16. Verwendung eines Kompensationsfilms nach einem der Ansprüche 1 bis 15 in einer Flüssigkristallanzeige.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

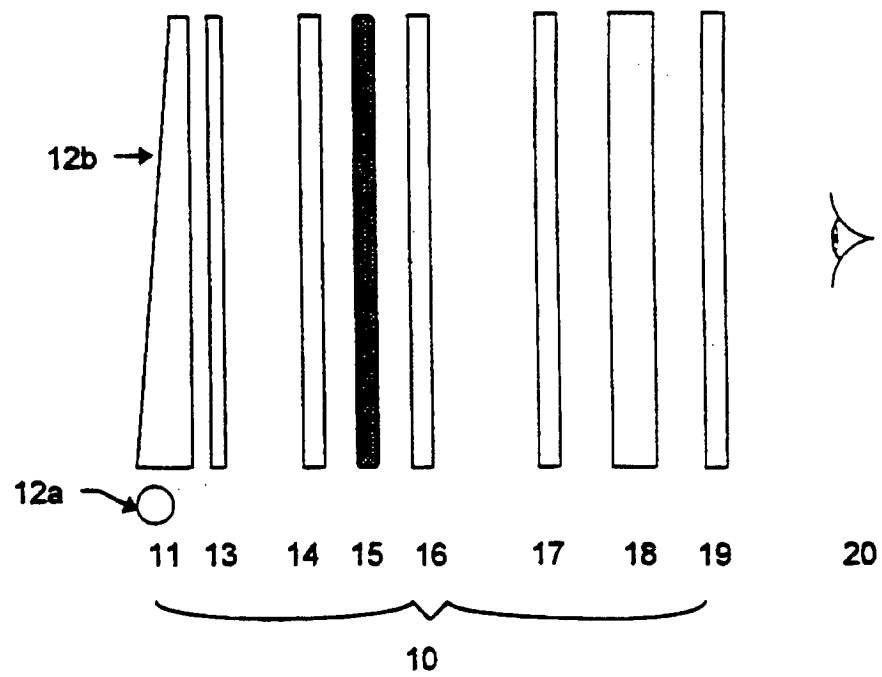


Abbildung 1a

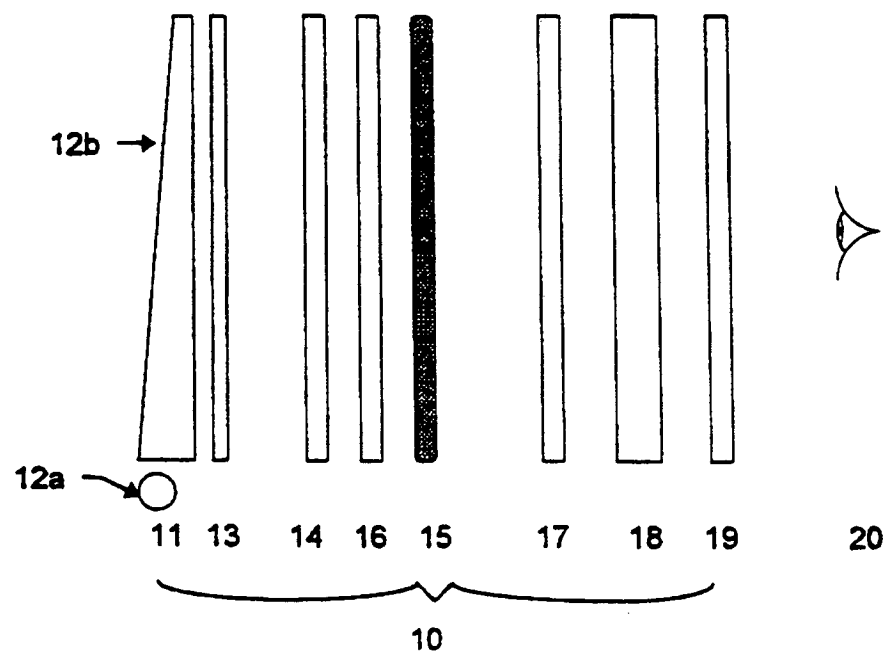


Abbildung 1b

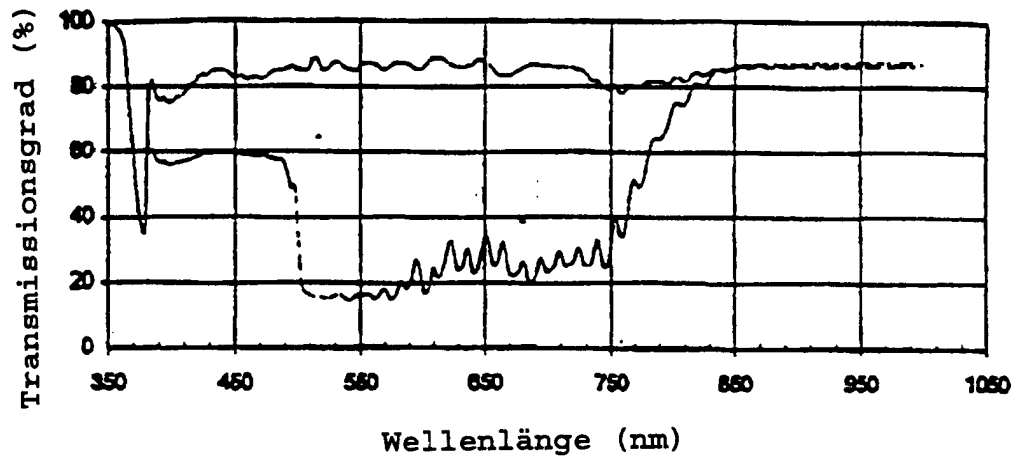


Abbildung 2

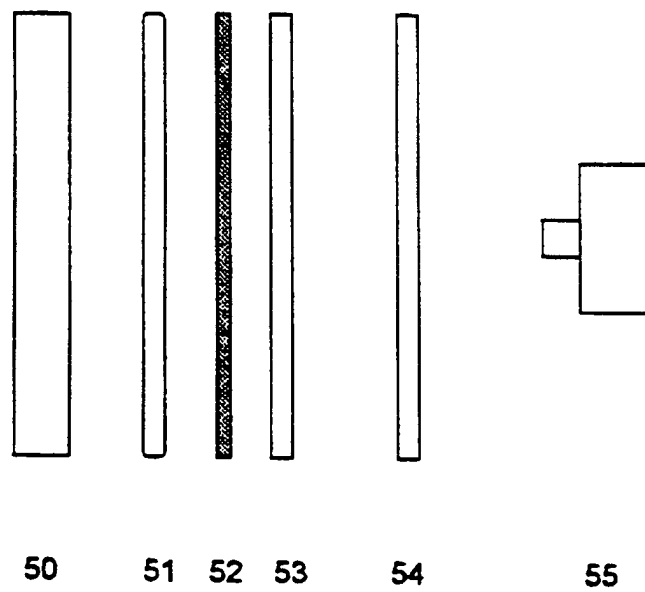


Abbildung 3

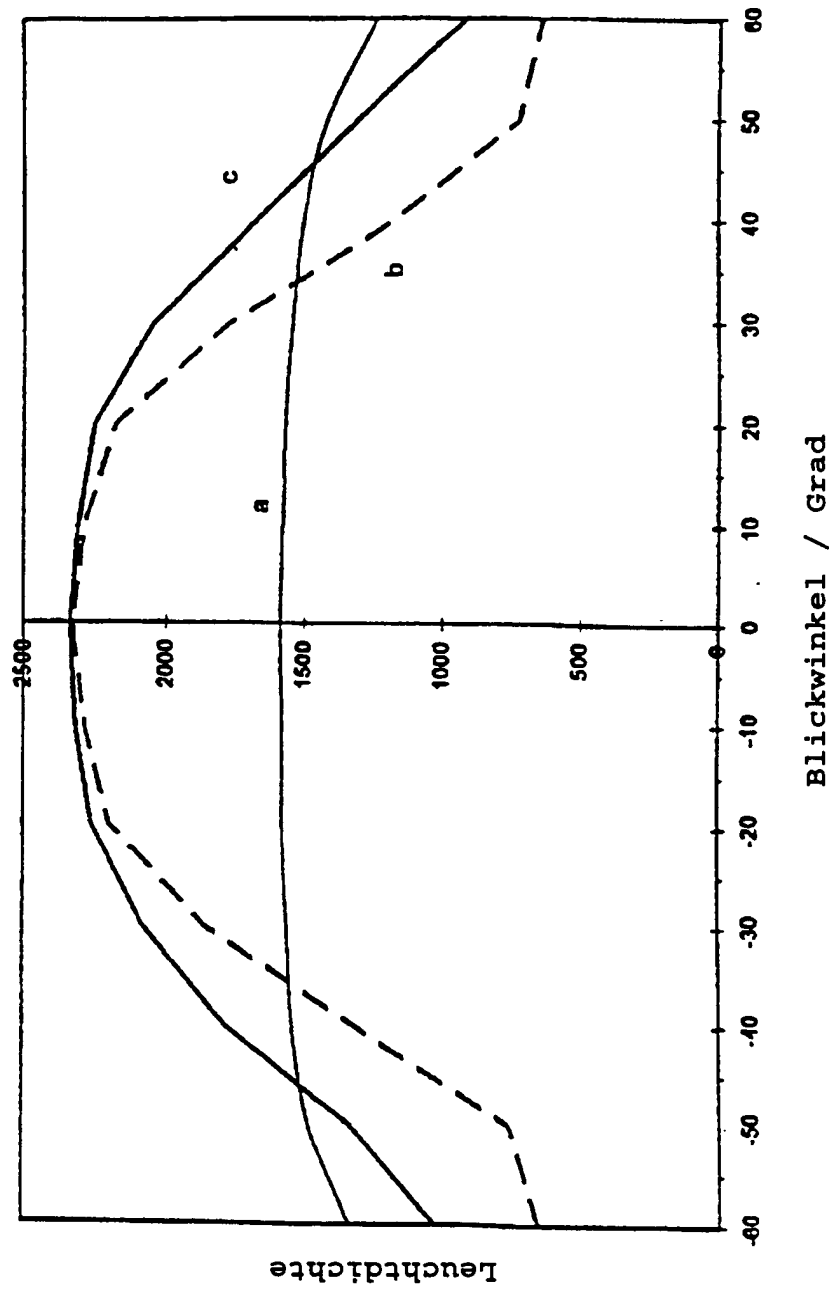


Abbildung 4

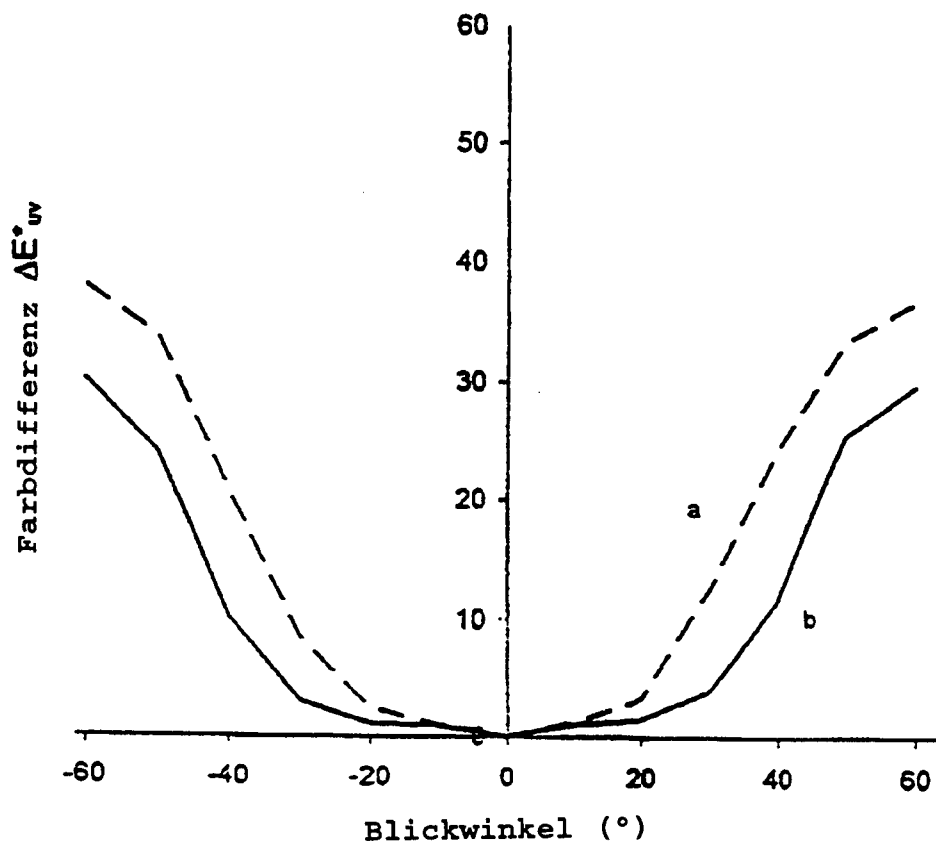


Abbildung 5