



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 01 213 T2 2005.09.29

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 256 617 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 01 213.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 007 978.6

(96) Europäischer Anmeldetag: 10.04.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 13.11.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 15.09.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.09.2005

(51) Int Cl.⁷: C09K 19/38

C09K 19/20, C09K 19/46

(30) Unionspriorität:

01110189	08.05.2001	EP
01116737	19.07.2001	EP

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(72) Erfinder:

Dunn, Christopher J, Portswood, Southampton,
SO14 6BD, GB; Greenfield, Simon, Poole, Dorset
BH17 7YA, GB; Harding, Richard, Eastleigh, GB;
Hassall, Ian Victor Edward, Burton, Dorset BH23
7EU, GB; May, Alison Linda, Wimborne, Dorset
BH21 3XF, GB; Vaughan-Spickers, Julian
Frederick Samuel, North Baddesley,
Southampton, SO52 9NE, GB

(54) Bezeichnung: Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthaltend mindestens eine polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung, seine Verwendung für die Herstellung von anisotropen Polymerfolien, und die Verwendung des Flüssigkristallmaterials und der Polymerfolien in optischen und elektrooptischen Geräten, für dekorative und Sicherheitsanwendungen.

Hintergrund und Stand der Technik

[0002] Polymerisierbare Flüssigkristallmaterialien sind im Stand der Technik für die Herstellung anisotroper Polymerfolien mit uniformer Ausrichtung bekannt. Diese Folien werden im Allgemeinen dadurch hergestellt, dass man eine dünne Schicht einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung auf ein Substrat aufträgt und die Mischung in uniforme Ausrichtung orientiert und polymerisiert.

[0003] Für bestimmte Anwendungen ist es erforderlich, in der Flüssigkristallschicht planare Orientierung zu induzieren, wo also die Flüssigkristallmoleküle weitgehend parallel zur Schicht ausgerichtet sind. Die Orientierung wird dann durch Polymerisieren der Flüssigkristallmischung *in situ* eingefroren. Ausgerichtete Folien oder Schichten aus polymerisiertem nematischem Flüssigkristallmaterial mit planarer Orientierung eignen sich beispielsweise als A-Platten-Kompensatoren oder Polarisatoren. Eine andere wichtige Anwendung sind ausgerichtete Folien oder Schichten aus polymerisiertem cholesterischem Flüssigkristallmaterial mit verdrillter Molekülstruktur. Wenn das cholesterische Material eine planare Orientierung aufweist, zeigen diese Folien eine selektive Reflexion des Lichtes, wobei die Reflexionsfarbe vom Blickwinkel abhängt. Sie lassen sich beispielsweise als Zirkularpolarisatoren, Farbfilter oder für die Herstellung von Effektpigmenten für dekorative oder Sicherheitsanwendungen verwenden.

[0004] Planare Orientierung lässt sich beispielsweise durch Behandlung des Substrates, auf welches das Flüssigkristallmaterial aufgetragen wird, wie Reiben oder Aufbringen von Orientierungsschichten, oder durch Einwirkung von Scherkräften auf das Flüssigkristallmaterial, z. B. während des oder nach dem Auftragen, erreichen.

[0005] Im Stand der Technik ist weiterhin bekannt, dass die planare Orientierung eines Flüssigkristallmaterials auf einem einzigen Substrat, wobei eine Oberfläche des Flüssigkristallmaterials der Luft ausgesetzt ist, erreicht oder verbessert werden kann, indem man zu dem Flüssigkristallmaterial eine oberflächenaktive Verbindung hinzugibt.

[0006] WO 99/45082 beschreibt z. B. eine optische Verzögerungsfolie, die man aus einer Schicht eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials mit planarer Orientierung enthaltend ein oder mehrere Fluorkohlenwasserstofftenside erhält. US 5 995 184 gibt ein Verfahren zur Herstellung einer Phasenverzögerungsplatte aus einer Schicht eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials mit planarer Orientierung an, bei dem zu dem Flüssigkristallmaterial ein oberflächenaktives Material, wie z. B. ein Polyacrylat, Polysilikon oder Organosilan, hinzugegeben wird, um den Neigungswinkel an der Flüssigkristall-Luft-Grenzfläche der Flüssigkristallschicht zu reduzieren; ein polymerisierbares Material, wie es in der vorliegenden Anmeldung beansprucht wird, wird jedoch nicht offenbart.

[0007] Die Verfahren zur Erzielung einer planaren Orientierung, wie sie in den obigen Schriften beschrieben werden, haben jedoch mehrere Nachteile. So neigen die Tenside während oder nach der Polymerisation häufig zur Phasentrennung vom Flüssigkristallmaterial. Wenn auf der polymerisierten, tensidhaltigen Flüssigkristallfolie eine weitere Schicht aufgebracht wird, neigt das Tensid zudem dazu, in die zweite Schicht zu migrieren. In bestimmten Anwendungen, wie z. B. in cholesterischen Farbfiltern, ist eine Folie aus polymerisiertem cholesterischem Flüssigkristallmaterial Teil einer mehrschichtigen FK-Zelle, in der auf die cholesterische Folie auch noch andere Schichten aufgebracht werden müssen, wie andere Flüssigkristall-, Verzögerungs- oder Deckschichten usw., ohne jedoch auf diese beschränkt zu sein. Während des Aufbringens der folgenden Schichten werden herkömmliche Tensidmoleküle aus der untersten Schicht ausgelaugt und migrieren an die Luft-Grenzfläche. Dies führt zu einem Probe-Luft-Grenzflächenbereich mit zunehmend höherer Tensidkonzentration. Folgende Schichten haben dementsprechend andere Oberflächenenergien und können nicht länger als identisch betrachtet werden. Die Tensidmigration kann auch zu Problemen führen, wenn man beabsichtigt, eine tensidfreie Deckschicht anzubringen, oder wenn das Tensid auch andere Spezies zur Migration von einer Schicht in die nächste veranlassen kann.

[0008] Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial für die Herstellung von Polymerfolien mit planarer Orientierung bereitzustellen, das die oben angegebenen Nachteile nicht besitzt. Andere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung sofort deutlich.

[0009] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, dass die obigen Aufgaben durch die Bereitstellung einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung gelöst werden können, die eine oder mehrere polymerisierbare oberflächenaktive Verbindungen enthält. Die vorliegende Erfindung gibt die Verwendung solcher polymerisierbarer Tenside in Mischungen polymerisierbarer mesogener Materialien an. Die polymerisierbaren Tenside werden leicht in die Flüssigkristallfolie einpolymerisiert und jegliche Migration des Tensids in folgende Schichten wird somit stark eingeschränkt. Die vorliegende Erfindung zeigt weiterhin, wie es möglich ist, ein Paket aus verschiedenen Schichten aufzubauen, in dem eine oder mehrere Schichten ein Tensid mit geringer Oberflächenenergie, wie ein Tensid auf Basis von Fluorchemikalien, enthalten, während man die gewünschten physikalischen Eigenschaften der folgenden Schichten beibehält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthaltend mindestens ein polymerisierbares Fluorkohlenwasserstofftensid.

[0011] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer anisotropen Polymerfolie mit planarer Orientierung mit geringem Neigungswinkel durch Aufbringen eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare oberflächenaktive Verbindungen auf ein Substrat, Orientieren des Materials in eine planare Ausrichtung und Polymerisieren des Materials.

[0012] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine anisotrope Polymerfolie mit planarer Orientierung und geringem Neigungswinkel, erhalten aus einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare oberflächenaktive Verbindungen.

[0013] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials und der erfindungsgemäßen Polymerfolie als optische Folien für optische Geräte, dekorative oder Sicherheitsnutzungen, wie z. B. in Orientierungsschichten, Polarisatoren, Komponenten, Strahlteilern, reflektierenden Folien, Farbfiltern, holographischen Elementen, Heißprägefolien, farbigen Abbildungen, dekorativen oder Sicherheitsmarkierungen, und zur Herstellung von Flüssigkristallpigmenten für dekorative oder Sicherheitsanwendungen.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Orientierungsschicht erhalten aus einem polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare oberflächenaktive Verbindungen.

[0015] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein cholesterisches Farbfilter erhalten aus einem polymerisierbaren cholesterischen Flüssigkristallmaterial enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare oberflächenaktive Verbindungen.

Definition der Ausdrücke

[0016] Der Ausdruck „Folie“, wie er in dieser Anmeldung verwendet wird, umfasst sowohl selbsttragende, d. h. für sich stehende, Folien, die mehr oder weniger ausgeprägte mechanische Stabilität und Flexibilität zeigen, als auch Beschichtungen oder Schichten auf einem tragenden Substrat oder zwischen zwei Substraten.

[0017] Der Ausdruck „mesogene Verbindungen“, wie er vor- und nachstehend verwendet wird, sollte Verbindungen mit einer stab-, latten- oder scheibenförmigen mesogenen Gruppe, d. h. einer Gruppe, welche die Fähigkeit hat, Mesophasenverhalten hervorzurufen, bezeichnen. Diese Verbindungen brauchen nicht notwendig für sich alleine Mesophasenverhalten zu zeigen. Es ist auch möglich, dass diese Verbindungen nur in Mischungen mit anderen Verbindungen oder wenn die mesogenen Verbindungen oder die sie enthaltenden Mischungen polymerisiert werden, Mesophasenverhalten zeigen. Stab- und lattenförmige mesogene Gruppen sind besonders bevorzugt.

[0018] Der Einfachheit halber wird im Folgenden der Ausdruck „Flüssigkristallmaterial“ sowohl für Flüssigkristallmaterialien als auch für mesogene Materialien verwendet, und der Ausdruck „Mesogen“ wird für die meso-

genen Gruppen des Materials verwendet.

[0019] Wenn nicht anders angegeben, ist unter dem „Neigungswinkel“ einer anisotropen oder Flüssigkristallschicht oder -folie der durchschnittliche Neigungswinkel über die gesamte Folie zu verstehen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0020] Die erfindungsgemäße polymerisierbare Flüssigkristallmischung enthält vorzugsweise eine oder mehrere polymerisierbare mesogene Verbindungen und eine polymerisierbare Tensidkomponente enthaltend eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen. Wenn die Flüssigkristallmischung schichtförmig auf ein Substrat aufgetragen wird, reduzieren die oberflächenaktiven Verbindungen den Neigungswinkel der Flüssigkristallmoleküle in der aufgetragenen Schicht und verbessern so die planare Orientierung der Flüssigkristallmischung. Das Tensid copolymerisiert mit den Monomeren der Flüssigkristallmischung und wird so chemisch in die sich bildende Polymerfolie eingebunden. Migration oder Phasentrennung des Tensids werden damit verhindert.

[0021] Die Orientierung des polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials kann weiterhin durch die Auswahl der polymerisierbaren mesogenen oder flüssigkristallinen Verbindungen gesteuert werden. So wurde gefunden, dass eine planare Orientierung mit geringem Neigungswinkel erzielt werden kann, wenn die Mischungen nur geringe Mengen polymerisierbarer mesogener Verbindungen mit unpolaren Endgruppen enthält und im Wesentlichen aus Verbindungen mit polaren Endgruppen besteht.

[0022] Unter „polare Gruppe“ ist insbesondere eine Gruppe ausgewählt aus Halogen, CN, NO₂, OH, OCH₃, OCN, SCN, Vinyloxy, Acryl, Methacryl, Chloracryl, Epoxy, Carbonyl oder Carboxyl mit bis zu 4 C-Atomen, oder mono-, oligo- oder polyfluoriertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 5 C-Atomen zu verstehen. Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl.

[0023] Unter „unpolare Gruppe“ ist insbesondere eine aliphatische oder aromatische Alkylgruppe mit 1 oder mehr C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkoxygruppe mit 2 oder mehr C-Atome, die keine polare Gruppe ist, zu verstehen.

[0024] Besonders bevorzugte polare Gruppen sind Vinyloxy, Acryl, Methacryl, Epoxy, F, Cl, OH, CN, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂ und OC₂F₅, insbesondere Vinyloxy, Acryl, Methacryl, Epoxy, F, Cl, CN, OCH₃ und OCF₃.

[0025] Besonders bevorzugte Ausführungsformen betreffen ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial,

- das weniger als 40 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, ganz bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% an polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit einer unpolaren Endgruppe enthält,
- wobei das Verhältnis von polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit mindestens einer polaren Endgruppe und polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit einer unpolaren Endgruppe mindestens 2 : 1, vorzugsweise mindestens 3 : 1, insbesondere mindestens 5 : 1 beträgt,
- das keine polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit einer unpolaren Gruppe enthält,
- das im Wesentlichen aus polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit mindestens einer polaren Endgruppe besteht,
- das 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% an polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindungen enthält,
- das eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen ausgewählt aus polymerisierbaren Fluorkohlenwasserstofftensiden, insbesondere Fluorkohlenwasserstoffacrylaten oder -methacrylaten enthält,
- das eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen mit einer Oberflächenspannung von 15 bis 50 mNm⁻¹ enthält,
- das eine oder mehrere oberflächenaktive Verbindungen mit einer Oberflächenspannung von weniger als 25 mNm⁻¹ enthält,
- das zusätzlich zu den polymerisierbaren Tensiden nur polymerisierbare mesogene Verbindungen mit zwei oder mehr, vorzugsweise zwei polymerisierbaren Gruppen enthält,
- das mindestens 20 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer monoreaktiver mesogener Verbindungen enthaltend eine polymerisierbare Gruppe und eine polare Endgruppe enthält,
- das weniger als 5 Gew.-% an nicht polymerisierbaren Komponenten enthält,
- das eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält,
- das weniger als 15 Gew.-% an chiralen Komponenten enthält.

[0026] Die oberflächenaktiven Verbindungen enthalten mindestens eine, vorzugsweise eine oder zwei polymerisierbare Gruppen. Sie können auch mesogen oder flüssigkristallin sein. Geeignete oberflächenaktive Verbindungen sind beispielsweise solche, die eine oder mehrere polymerisierbare Gruppen ausgewählt aus Acryl-, Methacryl-, Epoxy-, Vinyl-, Vinyloxy-, Styrol- oder Propenylethergruppen, insbesondere Acryl-, Methacryl-, Epoxy- und Vinyloxygruppen enthalten.

[0027] Die polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindungen enthalten bevorzugt eine polymerisierbare Gruppe, die unter denselben Bedingungen wie mindestens eine der polymerisierbaren Flüssigkristallverbindungen der Mischung polymerisiert. Besonders bevorzugt sind die polymerisierbaren Gruppen der oberflächenaktiven Verbindungen und die der Flüssigkristallmischung gleich.

[0028] Der durchschnittliche Neigungswinkel eines erfindungsgemäßen polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials kann auf einem einzigen Substrat, wobei eine Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, zwischen dem inhärenten Neigungswinkel des Flüssigkristallmaterials auf dem Substrat, der typischerweise etwa 20–30° beträgt, und etwa 0° eingestellt werden. Kurzkettige, gemischte Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenwasserstoff-Tenside werden bevorzugt verwendet, weil ihre geringere Oberflächenenergie bei einer gegebenen Tensidkonzentration zu einer stärkeren Verringerung der Oberflächenspannung der Mischung führt. Typische Werte für die Oberflächenspannung von Kohlenwasserstoff-, Silikon- und fluorchemischen Tensiden liegen beispielsweise bei ≥ 25 , 20–35 bzw. 16–20 mNm⁻¹, wie bei L. Gehlhoff, „Fluorosurfactants for Paint and Coatings“, Produktinformation der 3M (St. Paul, Minnesota, USA) angegeben. Die geringe Oberflächenspannung dieser fluorchemischen Tenside wurde im Stand der Technik bereits verwendet, z. B. in Egalisierhilfsmitteln für Beschichtungen (L. Gehlhoff „Fluorosurfactants for Paint and Coatings“, 3M-Produktinformation). Moleküle mit geringer Oberflächenenergie akkumulieren leicht an der Grenzfläche CFK-Luft, was den Orientierungseffekt verstärkt.

[0029] Besonders bevorzugt sind Acrylmonomere mit einer Perfluoralkylgruppe oder deren Gemische, wie z. B. Fluorad FX-13® und FX-14®, die im Handel von 3M (St. Paul, Minnesota, USA) erhältlich sind und die unten gezeigten Strukturen besitzen



worin n eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeutet und die Perfluoralkylgruppe linear oder verzweigt sein kann.

[0030] Unter Verwendung dieser Tenside ist es möglich, anisotrope Polymerfolien mit planarer Orientierung und geringem Neigungswinkel im Bereich von 0 bis 3 Grad, insbesondere 0 bis 1,5 Grad herzustellen. Im Idealfall beträgt der Neigungswinkel etwa 0 Grad.

[0031] Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft eine Polymerfolie mit planarer Orientierung enthaltend ein erfindungsgemäßes polymerisiertes nematisches Flüssigkristallmaterial.

[0032] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform betrifft eine Polymerfolie mit planarer Orientierung enthaltend ein erfindungsgemäßes polymerisiertes cholesterisches Flüssigkristallmaterial.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das polymerisierbare Flüssigkristallmaterial mindestens eine polymerisierbare Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen (di- oder multireaktive oder di- oder multifunktionelle Verbindung), bei der es sich um eine mesogene Verbindung oder eine oberflächenaktive Verbindung handeln kann. Beim Polymerisieren einer solchen Mischung entsteht ein dreidimensionales Polymernetz. Eine aus einem solchen Netz hergestellte Polymerfolie ist selbsttragend und zeigt hohe mechanische und thermische Stabilität und eine geringe Temperaturabhängigkeit ihrer Flüssigkristalleigenschaften. Im Idealfall sind die Flüssigkristalleigenschaften der Polymerfolie temperaturunabhängig.

[0034] Durch Variation der Konzentration der multifunktionellen mesogenen oder nicht mesogenen Verbindungen kann man die Vernetzungsdichte der entstehenden Polymerfolie und damit ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur, die auch für die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften der Folie wichtig ist, die thermische und mechanische Stabilität oder die Lösungsmittelbeständigkeit leicht einstellen.

[0035] Besonders bevorzugt enthält das polymerisierbare Material 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 25 bis 80 Gew.-%, ganz bevorzugt 45 bis 70 Gew.-% an multireaktiven mesogenen Verbindungen. Direaktive mesogene

Verbindungen sind besonders bevorzugt.

[0036] Die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen des Flüssigkristallmaterials sind vorzugsweise aus Formel I

P-(Sp-X)_n-MG-R

I

ausgewählt, worin

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet,

X -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeutet,

n 0 oder 1 bedeutet,

MG eine mesogene Gruppe bedeutet und

R H, CN, NO₂, Halogen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeutet, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder CN substituiert sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander 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 auch P-(Sp-X)_n- bedeutet.

[0037] MG in Formel I ist vorzugsweise aus Formel II

-A¹-Z¹-(A²-Z²)_m-A³

II

ausgewählt, worin

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

A¹, A² und A³ jeweils unabhängig 1,4-Phenylen, in dem zusätzlich eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, in dem zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diylyl, Naphthalin-2,6-diylyl, Decahydronaphthalin-2,6-diylyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diylyl bedeuten, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, OH, CN, NO₂ oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen substituiert sein können, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, und

m 0, 1 oder 2 bedeutet.

[0038] Eine kleinere Gruppe bevorzugter mesogener Gruppen der Formel II ist unten aufgeführt. Der Einfachheit halber bedeutet Phe in diesen Gruppen 1,4-Phenylen, PhelL bedeutet eine 1,4-Phenylengruppe, die durch 1 bis 4 Gruppen L substituiert ist, wobei L F, Cl, CN, OH, NO₂ oder eine gegebenenfalls fluorierte oder chlorierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet, und Cyc bedeutet 1,4-Cyclohexylen. Die folgende Liste bevorzugter mesogener Gruppen umfasst die Teilformeln II-1 bis II-25 sowie deren Spiegelbilder

-Phe-Z-Phe- II-1

-Phe-Z-Cyc- II-2

-Cyc-Z-Cyc- II-3

-PheL-Z-Phe- II-4

-PheL-Z-Cyc- II-5

-PheL-Z-PheL- II-6

-Phe-Z-Phe-Z-Phe- II-7

-Phe-Z-Phe-Z-Cyc- II-8

-Phe-Z-Cyc-Z-Phe- II-9

-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc- II-10

-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc- II-11

-Cyc-Z-Cyc-Z-Cyc- II-12

-Phe-Z-Phe-Z-PheL- II-13

-Phe-Z-PheL-Z-Phe- II-14

-PheL-Z-Phe-Z-Phe- II-15

-PheL-Z-Phe-Z-PheL- II-16

-PheL-Z-PheL-Z-Phe- II-17

-PheL-Z-PheL-Z-PheL- II-18

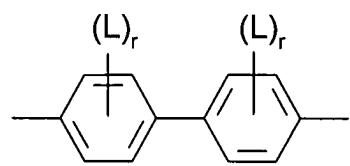
-Phe-Z-PheL-Z-Cyc- II-19

-Phe-Z-Cyc-Z-PheL- II-20
 -Cyc-Z-Phe-Z-PheL- II-21
 -PheL-Z-Cyc-Z-PheL- II-22
 -PheL-Z-PheL-Z-Cyc- II-23
 -PheL-Z-Cyc-Z-Cyc- II-24
 -Cyc-Z-PheL-Z-Cyc- II-25

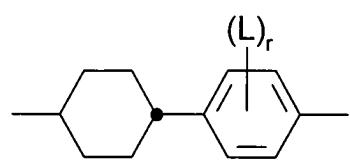
[0039] Besonders bevorzugt sind die Teilformeln II-1, II-2, II-4, II-6, II-7, II-8, II-11, II-13, II-14, II-15 und II-16.

[0040] In diesen bevorzugten Gruppen hat Z jeweils unabhängig eine der Bedeutungen von Z¹ wie in Formel I angegeben. Vorzugsweise bedeutet Z -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂-, -C≡C- oder eine Einfachbindung.

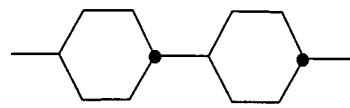
[0041] Ganz bevorzugt ist die mesogene Gruppe MG aus den folgenden Formeln und ihren Spiegelbildern ausgewählt



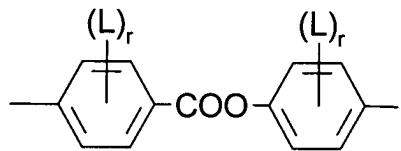
IIa



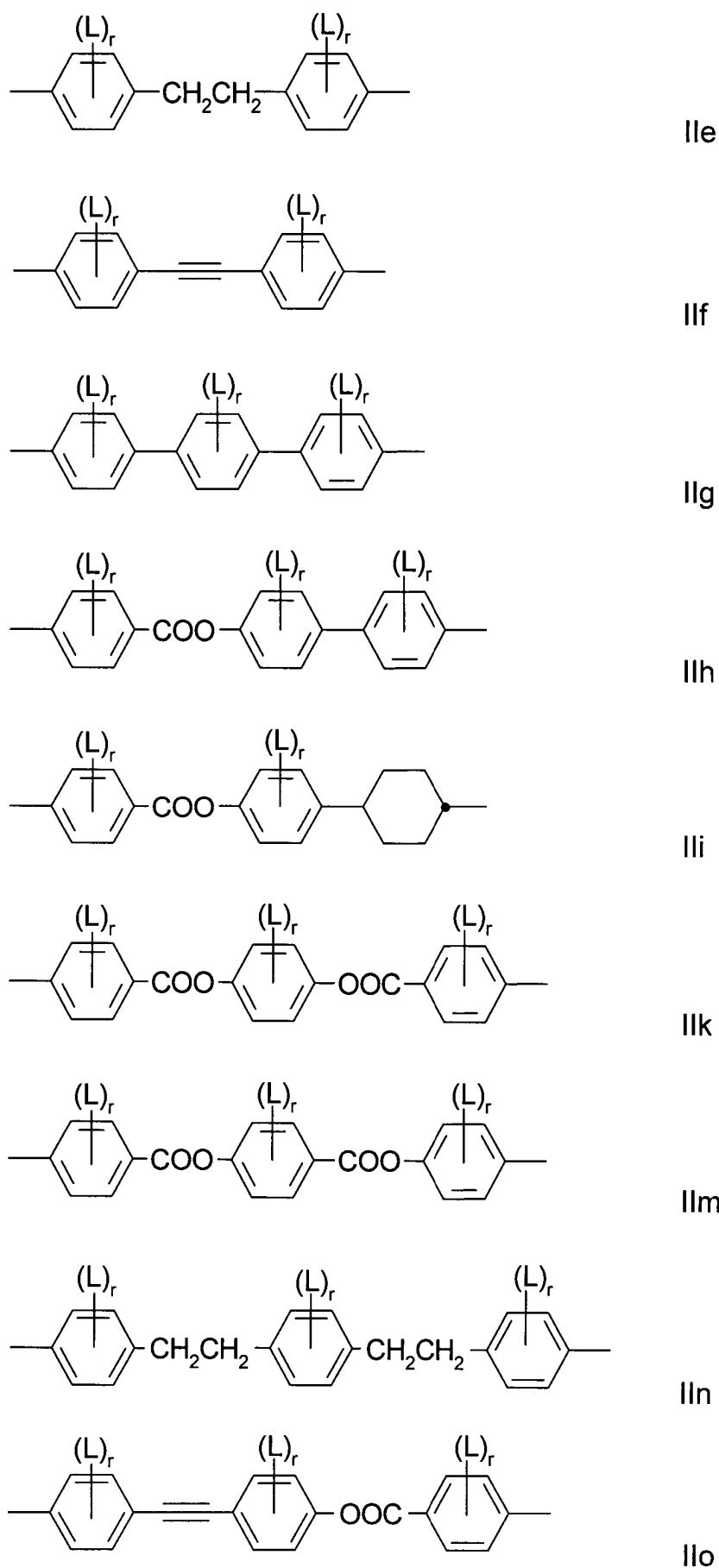
IIb



IIc

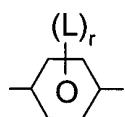


IId

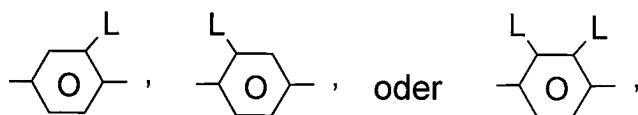


worin L die oben angegebene Bedeutung hat und r 0, 1 oder 2 bedeutet.

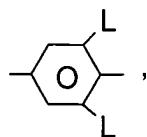
[0042] Die Gruppe



steht in diesen bevorzugten Formeln ganz bevorzugt für



weiterhin für



wobei L jeweils unabhängig eine der oben angegebenen Bedeutungen besitzt.

[0043] Besonders bevorzugt sind die Teilformeln II_d, II_g, II_h, II_i, II_k und II_o, insbesondere die Teilformeln II_d und II_k.

[0044] L bedeutet bevorzugt F, Cl, CN, OH, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, insbesondere F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ und OCF₃, ganz bevorzugt F, Cl, CH₃, OCH₃ und COCH₃.

[0045] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die polymerisierbare Mischung mindestens eine chirale polymerisierbare Verbindung der Formel I enthaltend eine mesogene Gruppe mit mindestens einem Chiralitätszentrum.

[0046] In diesen Verbindungen ist MG vorzugsweise aus den folgenden Formeln



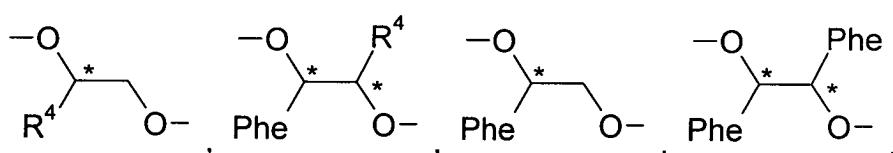
ausgewählt, worin

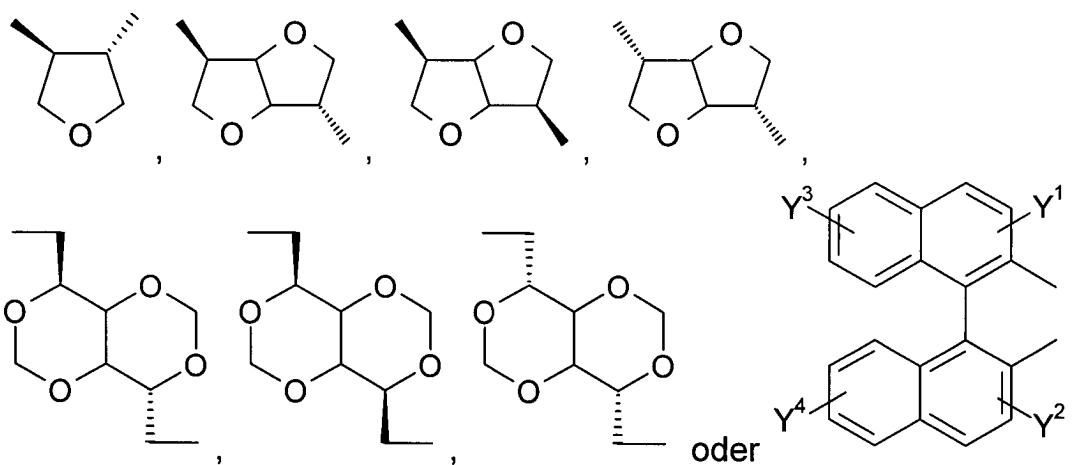
A¹, A² und Z die in Formel II angegebene Bedeutung besitzen,
a und b jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,
G¹ zusammen mit R in Formel I eine chirale Endgruppe bildet und
G² eine zweiwertige chirale Gruppe bedeutet.

[0047] Bevorzugte chirale Gruppen G¹-R sind beispielsweise Cholesteryl, Terpenoidreste wie z. B. in WO 96/17901 offenbart, vorzugsweise ausgewählt aus Menthyl, Neomenthyl, Camphetyl, Pineyl, Terpineyl, Isolongifolyl, Fenchyl, Carreyl, Myrthenyl, Nopyl, Geraniyl, Linaloyl, Neryl, Citronellyl und Dihydrocitronellyl, insbesondere Menthyl oder Menthonderivate oder terminale chirale Zuckerderivate enthaltend einen mono- oder bicyclischen Rest mit Pyranose- oder Furanoseringen wie z. B. eine Gruppe, die sich von den in WO 95/16007 offenbarten chiralen Zuckern ableitet.

[0048] Bevorzugte chirale Gruppen G² sind beispielsweise Cholesteryl oder von Zuckern abgeleitete Gruppen, Binaphthylderivate, oder optisch aktive Glykole, besonders Ethan-1,2-diol, das in 1- und/oder 2-Position mit Alkyl- oder Arylgruppen substituiert ist. Im Falle von Zuckergruppen sind diese vorzugsweise aus mono- und dicyclischen Gruppen ausgewählt, die Pentose- oder Hexoseringe enthalten.

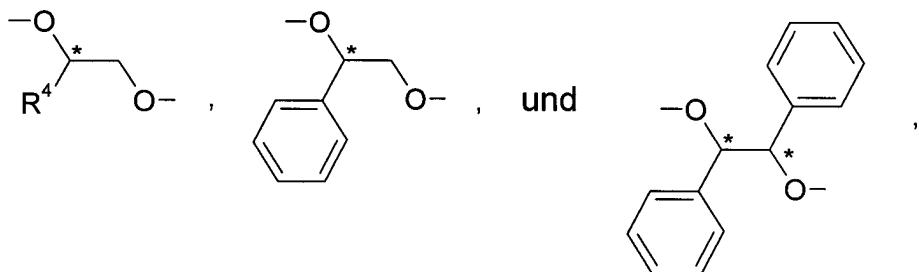
[0049] Besonders bevorzugt sind die folgenden Gruppen G²



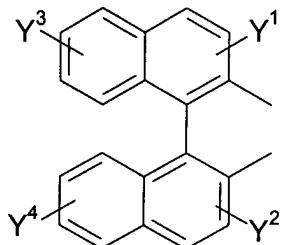


worin Phe die oben angegebene Bedeutung hat, R⁴ F oder gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet und Y¹, Y², Y³ und Y⁴ eine der für R¹ in Formel I angegebenen Bedeutungen besitzen.

[0050] Vorzugsweise steht G² für Dianhydrosorbit, substituiertes Ethandiol wie



worin R⁴ F, CH₃ oder CF₃ bedeutet, oder ggf. substituiertes Binaphthyl



worin Y¹, Y², Y³ und Y⁴ H, F oder gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

[0051] Vorzugsweise sind -(A¹-Z)_a- und -(Z-A²)_b- in Formel II1* und II2* aus den oben offenbarten bevorzugten Formeln II-1 bis II-25 und IIa bis IIo, ganz bevorzugt aus Formeln II1 bis II6 und IIa bis IIf ausgewählt.

[0052] Im Falle einer polymerisierbaren mesogenen Verbindung mit einer unpolaren polaren Gruppe bedeutet R vorzugsweise Alkyl mit bis zu 15 C-Atomen oder Alkoxy mit 2 bis 15 C-Atomen.

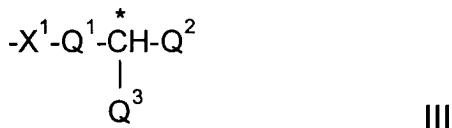
[0053] Bedeutet R einen Alkyl- oder Alkoxyrest, d. h. wobei die CH₂-Endgruppe durch -O- ersetzt ist, kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und weist 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8 Kohlenstoffatome auf und steht somit vorzugsweise z. B. für Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy oder Octoxy, weiterhin Methyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Nonoxyl, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

[0054] Oxaalkyl, d. h. wobei eine CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist, steht vorzugsweise z. B. für geradkettiges 2-Oxapropyl(=Methoxymethyl), 2-(=Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl(=2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl oder 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

[0055] Bei polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe ist R aus CN, NO₂, Halogen, OCH₃, OCN, SCN, COR¹, COOR¹ oder einer mono- oligo- oder polyfluorierten Alkyl- oder Alkoxygruppe

mit 1 bis 4 C-Atomen ausgewählt. R¹ bedeutet gegebenenfalls fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 C-Atomen. Halogen bedeutet vorzugsweise F oder Cl. Besonders bevorzugt ist R in diesen Verbindungen aus F, Cl, CN, NO₂, OCH₃, COCH₃, COC₂H₅, COOCH₃, COOC₂H₅, CF₃, C₂F₅, OCF₃, OCHF₂, und OC₂F₅, insbesondere F, Cl, CN, OCH₃ und OCF₃ ausgewählt.

[0056] In den Verbindungen der Formel I kann R eine achirale oder eine chirale Gruppe bedeuten. Im Falle einer chiralen Gruppe ist diese vorzugsweise aus der folgenden Formel III:



ausgewählt, worin

X¹ -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCOO- oder eine Einfachbindung bedeutet,

Q¹ eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet, Q² eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder CN substituiert sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO- oder -CO-S- so ersetzt sein können, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

Q³ Halogen, eine Cyangruppe oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, die von Q² verschieden ist.

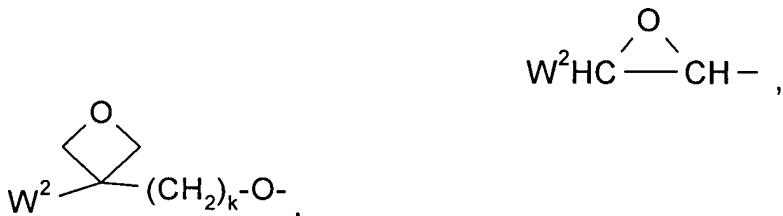
[0057] Wenn Q¹ in Formel III eine Alkylenoxygruppe bedeutet, ist das O-Atom vorzugsweise dem chiralen C-Atom benachbart.

[0058] Bevorzugte chirale Gruppen R sind z. B. 2-Butyl(=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 3-Oxa-4-methylpentyl, 4-Methylhexyl, 2-Nonyl, 2-Decyl, 2-Dodecyl, 6-Methoxyoctoxy, 6-Methyloctoxy, 6-Methyloctanoyloxy, 5-Methylheptyloxycarbonyl, 2-Methylbutyryloxy, 3-Methylvaleryloxy, 4-Methylhexanoyloxy, 2-Chlorpropionyloxy, 2-Chlor-3-methylbutyryloxy, 2-Chlor-4-methylvaleryloxy, 2-Chlor-3-methylvaleryloxy, 2-Methyl-3-oxapentyl, 2-Methyl-3-oxahexyl, 1-Methoxypropyl-2-oxy, 1-Ethoxypropyl-2-oxy, 1-Propoxypropyl-2-oxy, 1-Butoxypropyl-2-oxy, 2-Fluorooctyloxy, 2-Fluorodecyloxy.

[0059] Zusätzlich können Verbindungen der Formel I mit einer achiralen verzweigten Gruppe R gelegentlich von Bedeutung sein, da sie beispielsweise die Kristallisationsneigung verringern. Derartige verzweigte Gruppen enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Als achirale verzweigte Gruppen sind Isopropyl, Isobutyl(=Methylpropyl), Isopentyl(=3-Methylbutyl), Isoproxy, 2- Methylprooxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

[0060] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I, worin R P-(Sp-X)_n- bedeutet.

[0061] Die polymerisierbare Gruppe P in Formel I ist vorzugsweise ausgewählt aus CH₂=CW¹-COO-,



CH₂=CW²-O-, CH₃-CH=CH-O-, HO-CW²W³-, HS-CW²W³-, HW²N-, HO-CW²W³-NH-, CH₂=CW¹-CO-NH-, CH₂=CH-(COO)_{k₁}-Phe-(O)_{k₂}-, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN- und W⁴W⁵W⁶Si-, wobei W¹ H, Cl, CN, Phenyl oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere H, Cl oder CH₃ bedeutet, W² und W³ unabhängig voneinander H oder hängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere Methyl, Ethyl oder n-Propyl bedeuten, W⁴, W⁵ und W⁶ unabhängig voneinander Cl, Oxaalkyl oder Oxacarbonylalkyl mit 1 bis 5 C-Atomen bedeuten, Phe 1,4-Phenylen bedeutet und k₁ und k₂ unab hängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

[0062] P ist sehr bevorzugt eine Acrylat-, eine Methacrylat-, eine Vinyloxy- oder eine Epoxygruppe, insbeson-

dere eine Acrylat- oder Epoxygruppe.

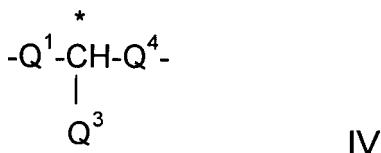
[0063] Was die Spacergruppe Sp in Formel I betrifft, so lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Spacergruppe Sp ist vorzugsweise eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 12 C-Atomen, in der zusätzlich eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH_3)-, -CO-, -O-CO-, -S-CO-, -O-COO-, -CO-S-, -CO-O-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CH=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können.

[0064] Typische Spacergruppen sind beispielsweise $-(\text{CH}_2)_o-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, wobei o eine ganze Zahl von 2 bis 12 und p eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

[0065] Bevorzugte Spacergruppen sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybutylen, Ethylen-thioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen, 1-Methylalkylen, Ethenylen, Propenylen und Butenylen.

[0066] Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel I, worin Sp eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 8 C-Atomen bedeutet. Geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppen sind besonders bevorzugt.

[0067] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die chiralen Verbindungen der Formel I mindestens eine Spacergruppe Sp, die eine chirale Gruppe der Formel IV darstellt:



worin

Q^1 und Q^3 die in Formel III angegebenen Bedeutungen haben und

Q^4 eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q^1 verschieden ist.

[0068] Bedeutet R P-Sp-X-, so können die beiden Spacergruppen Sp in den Verbindungen der Formel I gleich oder verschieden sein.

[0069] Unter den oben beschriebenen bevorzugten Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, worin n 1 bedeutet.

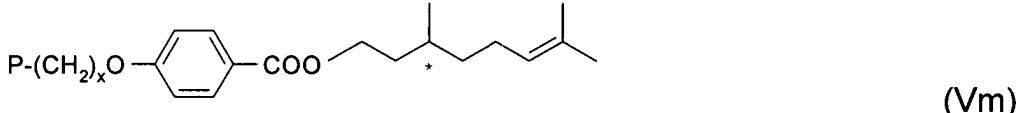
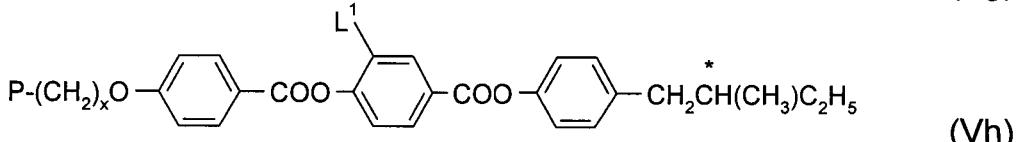
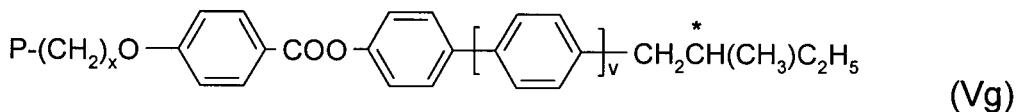
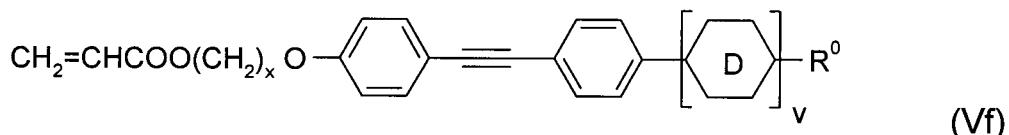
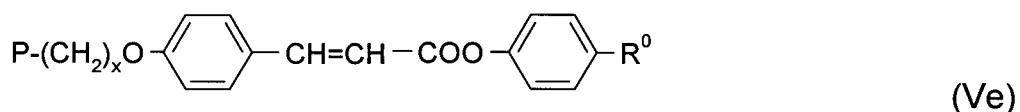
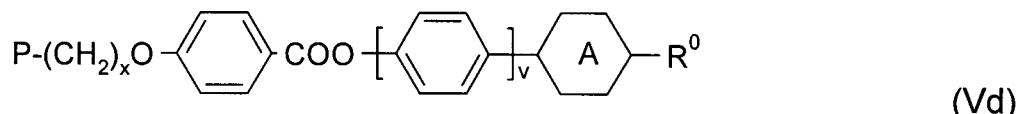
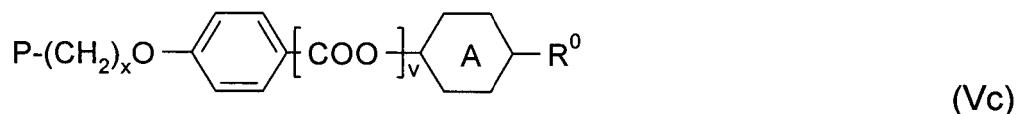
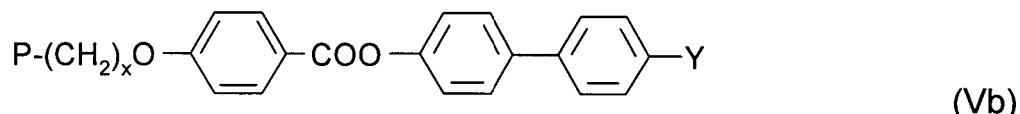
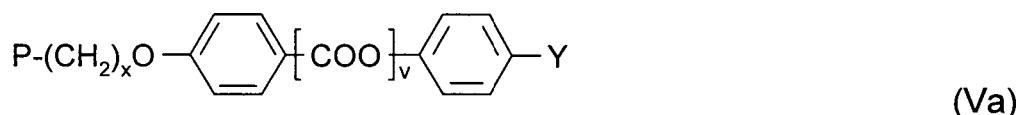
[0070] Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen, die sowohl eine Gruppe $\text{P}-(\text{Sp}-\text{X})_n-$, worin n 0 ist, und eine Gruppe $\text{P}-(\text{Sp}-\text{X})_n-$, worin n 1 ist, enthalten.

[0071] Die Verbindungen der Formel I lassen sich nach oder in Analogie zu Verfahren herstellen, die an sich bekannt und in Standardwerken der organischen Chemie, wie z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben sind. Einige spezifische Herstellungsverfahren sind den Beispielen zu entnehmen.

[0072] Beispiele geeigneter polymerisierbarer mesogener Verbindungen, die als Komponenten für das polymerisierbare CFK-Material verwendet werden können, werden z. B. in WO 93/22397, EP 0 261 712, DE 195 04 224, WO 95/22586 und WO 97/00600 offenbart. Die in diesen Schriften offebarten Verbindungen sind jedoch lediglich als Beispiele zu betrachten, die den Schutzbereich dieser Erfindung nicht einschränken sollen.

[0073] Vorzugsweise enthält die polymerisierbare CFK-Mischung mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen.

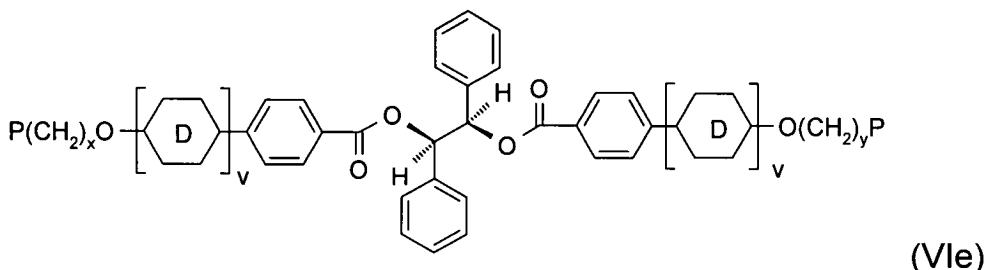
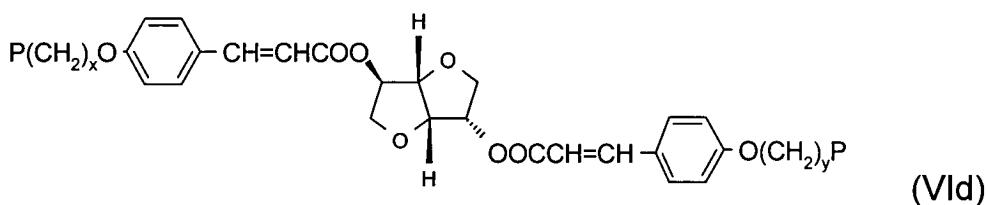
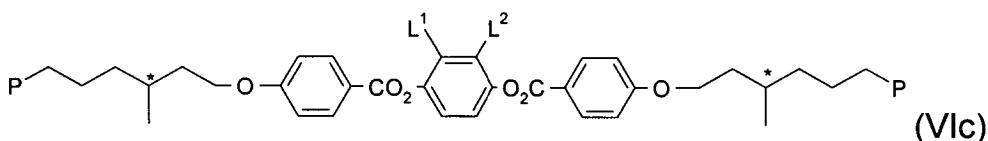
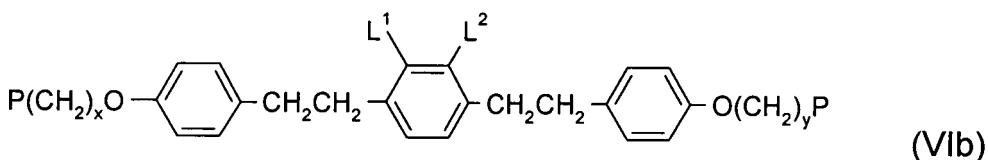
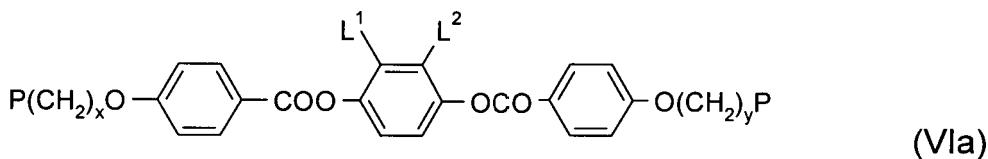
[0074] Beispiele besonders geeigneter monoreaktiver chiraler und achiraler polymerisierbarer mesogener Verbindungen sind in der folgenden Liste von Verbindungen angegeben, die jedoch nur als illustrativ zu betrachten ist und die vorliegende Erfindung in keiner Weise einschränken, sondern vielmehr erklären soll:



worin P eine der oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen der Formel I hat, x eine ganze Zahl von 1 bis 12 bedeutet, A 1,4-Phenylen oder 1,4-Cyclohexylen bedeutet, v 0 oder 1 bedeutet, Y eine polare Gruppe wie oben definiert bedeutet, R⁰ eine unpolare Alkyl- oder Alkoxygruppe wie oben definiert bedeutet, Ter einen Terpenoidrest wie z. B. Menthyl bedeutet, Chol eine Cholesterylgruppe bedeutet und L¹ und L² jeweils unabhängig H, F, Cl, CN, OH, NO₂ oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Alkoxy- oder Carbonylgruppe

mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten.

[0075] Beispiele geeigneter direaktiver chiraler und achiraler polymerisierbarer mesogener Verbindungen sind in der folgenden Liste von Verbindungen angegeben, die jedoch nur als illustrativ zu betrachten ist und die vorliegende Erfindung in keiner Weise einschränken, sondern vielmehr erklären soll



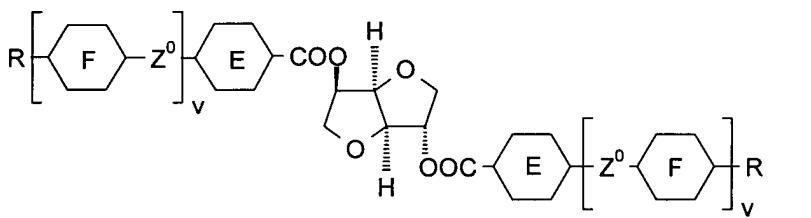
worin P, x, D, L¹ und L² eine der oben angegebenen Bedeutungen haben und y eine ganze Zahl von 1 bis 12, die gleich an oder verschieden von x ist, bedeutet.

[0076] Ein polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält eine oder mehrere chirale polymerisierbare mesogene Verbindungen. Diese Verbindungen sind vorzugsweise aus der Formel I ausgewählt, worin MG, Sp und/oder R einen chiralen Teil enthalten. Chirale Verbindungen, die aus den obigen Formeln Va bis Vm ausgewählt sind, sind besonders bevorzugt.

[0077] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das polymerisierbare Flüssigkristallmaterial einen oder mehrere nicht polymerisierbare chirale Dotierstoffe.

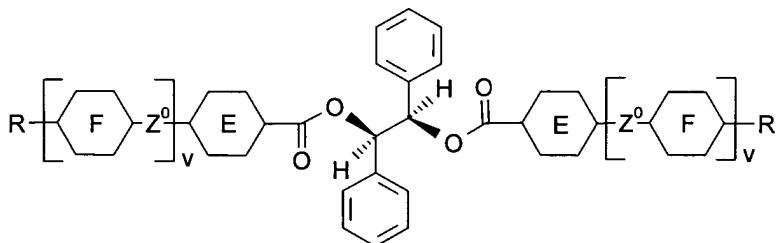
[0078] Besonders bevorzugt sind chirale Dotierstoffe mit hohem Verdrillungsvermögen (helical twisting power – HTP), insbesondere diejenigen, die in WO 98/00428 offenbart sind. Weitere chirale Dotierstoffe, die typischerweise verwendet werden, sind z. B. die im Handel erhältlichen S 1011, R 811 oder CB 15 (Fa. Merck KG-aA, Darmstadt, Deutschland).

[0079] Besonders bevorzugt sind chirale Dotierstoffe, die aus Formel VII



VII

und Formel VIII



VIII

ausgewählt sind, einschließlich der jeweils nicht gezeigten (R, R), (R, S), (S, R) und (S, S) Enantiomere, worin E und F jeweils unabhängig 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, welches durch L wie oben definiert substituiert sein kann, bedeuten, v 0 oder 1 bedeutet, Z^0 -COO-, -OCO-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung bedeutet und R Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet.

[0080] Die Verbindungen der Formel VII und ihre Herstellung sind in WO 98/00428 beschrieben. Die Verbindungen der Formel VIII und ihre Herstellung sind in GB 2 328 207 beschrieben.

[0081] Die obigen chiralen Verbindungen der Formel VII und VIII weisen ein sehr hohes schraubenförmiges Verdrillungsvermögen (HTP) auf und eignen sich daher besonders für den Zweck der vorliegenden Erfindung.

[0082] Ein erstes bevorzugtes polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthält

- a) 5 bis 80 Gew.-%, ganz bevorzugt 10 bis 65 Gew.-% an vorzugsweise bis zu fünf, ganz bevorzugt einer, zwei oder drei monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 10 bis 90 Gew.-%, ganz bevorzugt 25 bis 75 Gew.-% an vorzugsweise bis zu vier, ganz bevorzugt einer oder zwei, direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-% an vorzugsweise bis zu drei, ganz bevorzugt einem oder zwei, nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,
- d) 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,
- e) 0,01 bis 6 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

[0083] Ein zweites bevorzugtes polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthält

- a) 0 bis 30 Gew.-%, ganz bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% an vorzugsweise bis zu fünf, ganz bevorzugt einer, zwei oder drei monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 90 Gew.-% oder mehr, ganz bevorzugt 90 bis 99,5 Gew.-% an vorzugsweise bis zu vier, ganz bevorzugt einer oder zwei, direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-% an vorzugsweise bis zu drei, ganz bevorzugt einem oder zwei, nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,
- d) 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,
- e) 0,01 bis 6 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

[0084] Besonders bevorzugte Mischungen der zweiten Ausführungsform sind diejenigen, die keine monoreaktiven polymerisierbaren Verbindungen der Komponente a) enthalten.

[0085] Ein drittes bevorzugtes polymerisierbares Flüssigkristallmaterial enthält

- a) 80 Gew.-% oder mehr, ganz bevorzugt 90 bis 99,5 Gew.-% an vorzugsweise bis zu fünf, ganz bevorzugt einer, zwei oder drei monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 0 bis 20 Gew.-%, ganz bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% an vorzugsweise bis zu vier, ganz bevorzugt einer oder zwei, direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,2 bis 9 Gew.-% an vorzugsweise bis zu drei, ganz bevorzugt einem

oder zwei, nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,

d) 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,

e) 0,01 bis 6 Gew.-%, ganz bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

[0086] Besonders bevorzugte Mischungen der dritten Ausführungsform sind diejenigen, die keine direaktiven polymerisierbaren Verbindungen der Komponente b) enthalten.

[0087] Die Verbindungen der Komponente a) werden vorzugsweise aus den obigen Formeln Va und Vb ausgewählt.

[0088] Die Verbindungen der Komponente b) werden vorzugsweise aus den obigen Formeln VIa und VIb ausgewählt.

[0089] Die Verbindungen der Komponente c) werden vorzugsweise aus den obigen Formeln VII und VIII ausgewählt.

[0090] Die Verbindungen der Komponente e) werden vorzugsweise aus den obigen Formeln IX und X ausgewählt.

[0091] Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das polymerisierbare Flüssigkristallmaterial schichtförmig auf ein Substrat aufgetragen und in eine uniforme Ausrichtung orientiert. Es kann anschließend polymerisiert werden, um die Ausrichtung des cholesterischen Materials dauerhaft zu fixieren.

[0092] Als Substrat lässt sich beispielsweise eine Glas- oder Quarzplatte oder eine Kunststofffolie verwenden. Bei polymerisierbaren Materialien können die Substrate nach der Polymerisation gegebenenfalls entfernt werden. Wenn das Substrat nach der Polymerisation nicht von der polymerisierten Folie entfernt wird, verwendet man vorzugsweise isotrope Substrate.

[0093] Bei dem Substrat kann es sich auch um ein Kunststoffsubstrat, wie beispielsweise eine Folie aus Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET), aus Polyvinylalkohol (PVA), Polycarbonat (PC) oder Triacetylcellulose (TAC), besonders bevorzugt eine PET- oder eine TAC-Folie, handeln. Als doppelbrechendes Substrat kann man beispielsweise eine uniaxial verstreckte Kunststofffolie verwenden. PET-Folien sind z. B. unter dem Handelsnamen Melinex von ICI Corp. erhältlich.

[0094] Besonders bevorzugt sind Glassubstrate, insbesondere diejenigen, die mit geriebenem Polyimid überzogen sind.

[0095] Das polymerisierbare Flüssigkristallmaterial kann auch in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden. Die Lösung wird dann schichtförmig auf das Substrat aufgetragen, z. B. durch Aufschleudern oder andere bekannte Techniken, und das Lösungsmittel wird abgedampft. In den meisten Fällen ist es zweckmäßig, die Mischung zu erhitzen, um das Verdampfen des Lösungsmittels zu erleichtern.

[0096] Neben den oben beschriebenen Verfahren lässt sich eine planare Orientierung in der aufgetragenen Schicht des polymerisierbaren Flüssigkristallmaterial weiterhin durch Scheren des Materials, z. B. mit einer Rake, verbessern. Es ist auch möglich, eine Orientierungsschicht, z. B. eine Schicht aus geriebenem Polyimid oder gesputtertem SiO_x, auf dem Substrat anzubringen, oder anderenfalls das Substrat direkt, d. h. ohne Anbringen einer zusätzlichen Orientierungsschicht zu reiben.

[0097] Reiben lässt sich zum Beispiel mit einem Reibtuch, z. B. einem Samttuch, oder mit einem flachen, mit einem Reibtuch überzogenen Stab erreichen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erreicht man Reiben durch mindestens eine Reibwalze, wie z. B. eine sich schnell drehende Walze, die über das Substrat streicht, oder indem man das Substrat zwischen mindestens zwei Walzen legt, wobei in jedem Fall mindestens eine der Walzen gegebenenfalls mit einem Reibtuch überzogen ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erreicht man Reiben, indem man das Substrat mindestens teilweise unter einem bestimmten Winkel um eine Walze wickelt, die vorzugsweise mit einem Reibtuch überzogen ist.

[0098] Polymerisation des polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials erreicht man beispielsweise durch Ein-

wirkung von Wärme oder aktinischer Strahlung. Unter aktinischer Strahlung wird Bestrahlung mit Licht, wie UV-Licht, IR-Licht oder sichtbarem Licht, Bestrahlung mit Röntgen- oder Gammastrahlen oder Bestrahlung mit hochenergetischen Teilchen, wie Ionen oder Elektronen, verstanden. Vorzugsweise wird die Polymerisation durch UV-Bestrahlung durchgeführt.

[0099] Als Quelle für aktinische Strahlung lässt sich z. B. eine einzelne UV-Lampe oder ein Satz von UV-Lampen verwenden. Bei Verwendung einer hohen Lampenleistung kann die Härtungszeit verkürzt werden. Eine andere mögliche Quelle für aktinische Strahlung ist ein Laser, wie z. B. ein UV-Laser, ein IR-Laser oder ein sichtbarer Laser.

[0100] Die Polymerisation wird in Gegenwart eines Initiators durchgeführt, der bei der Wellenlänge der aktinischen Strahlung absorbiert. Beim Polymerisieren mit UV-Licht kann man beispielsweise einen Photoinitiator verwenden, der unter UV-Bestrahlung zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisationsreaktion starten.

[0101] Beim Härteten polymerisierbarer Mesogene mit Acrylat- oder Methacrylatgruppen verwendet man vorzugsweise einen radikalischen, beim Härteten polymerisierbarer Mesogene mit Vinyl- und Epoxidgruppen vorzugsweise einen kationischen Photoinitiator.

[0102] Es ist auch möglich, einen Polymerisationsinitiator zu verwenden, der beim Erhitzen zerfällt und freie Radikale oder Ionen bildet, die die Polymerisation starten.

[0103] Als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation lässt sich z. B. das handelsübliche Irgacure 651, Irgacure 184, Darocure 1173 oder Darocure 4205 (alle erhältlich bei Ciba Geigy AG) verwenden, während man bei kationischer Photopolymerisation das handelsübliche UVI 6974 (Union Carbide) verwenden kann.

[0104] Das polymerisierbare Flüssigkristallmaterial enthält vorzugsweise 0,01 bis 10%, ganz bevorzugt 0,05 bis 5%, insbesondere 0,1 bis 3% eines Polymerisationsinitiators. UV-Photoinitiatoren sind bevorzugt, insbesondere radikalische UV-Photoinitiatoren.

[0105] Die Härtungszeit hängt unter anderem von der Reaktionsbereitschaft des polymerisierbaren mesogenen Materials, der Dicke der aufgetragenen Schicht, der Art des Polymerisationsinitiators und der Leistung der UV-Lampe ab. Die erfindungsgemäße Härtungszeit ist vorzugsweise nicht länger als 10 Minuten, besonders bevorzugt nicht länger als 5 Minuten und ganz besonders bevorzugt kürzer als 2 Minuten. Für die Serienfertigung werden kurze Härtungszeiten von 3 Minuten oder weniger, ganz bevorzugt von 1 Minute oder weniger, insbesondere von 30 Sekunden oder weniger bevorzugt.

[0106] Neben den Polymerisationsinitiatoren kann das polymerisierbare Material auch eine oder mehrere andere geeignete Komponenten wie z. B. Katalysatoren, Stabilisatoren, Kettenübertragungsregler oder co-reagierende Monomere enthalten. Der Zusatz von Stabilisatoren ist besonders bevorzugt, um unerwünschte spontane Polymerisation des polymerisierbaren Materials, zum Beispiel während der Lagerung, zu verhindern.

[0107] Als Stabilisatoren lassen sich im Prinzip alle Verbindungen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Diese Verbindungen sind in großer Vielfalt im Handel erhältlich. Typische Beispiele für Stabilisatoren sind 4-Ethoxyphenol oder Butylhydroxytoluol (BHT).

[0108] Andere Zusätze, wie z. B. Kettenübertragungsregler, können ebenfalls zu dem polymerisierbaren Material hinzugegeben werden, um die physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerfolie zu verändern. Mit der Zugabe eines Kettenübertragungsreglers, wie monofunktionellen Thiolverbindungen wie z. B. Dodecanthiol oder multifunktionellen Thiolverbindungen wie z. B. Trimethylpropantri(3-mercaptopropionat) zum polymerisierbaren Material kann die Länge der freien Polymerketten und/oder die Länge der Polymerketten zwischen zwei Vernetzungen in der erfindungsgemäßen Polymerfolie gesteuert werden. Erhöht man die Menge an Kettenübertragungsregler, so nimmt die Polymerkettenlänge in der erhaltenen Polymerfolie ab.

[0109] Um die Vernetzung der Polymere zu erhöhen, ist es auch möglich, dem polymerisierbaren Material alternativ oder zusätzlich zu den di- oder multifunktionellen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen bis zu 20% einer nicht mesogenen Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen zuzusetzen, um die Vernetzung des Polymers zu erhöhen.

[0110] Typische Beispiele für difunktionelle nicht mesogene Monomere sind Alkyldiacrylate oder Alkyldime-

thacrylate mit Alkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen. Typische Beispiele für nicht mesogene Monomere mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylpropantrimethacrylat oder Pentaerythrittetraacrylat.

[0111] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die polymerisierbare CFK-Mischung bis zu 70%, bevorzugt 3 bis 50% einer nicht mesogenen Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe. Typische Beispiele für monofunktionelle nicht mesogene Monomere sind Alkylacrylate oder Alkylmethacrylate.

[0112] Es ist beispielsweise auch möglich, eine Menge von bis zu 20 Gew.-% einer nicht polymerisierbaren flüssigkristallinen Verbindung zuzugeben, um die optischen Eigenschaften der optischen Verzögerungsfolie anzupassen.

[0113] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Polymerisation der polymerisierbaren CFK-Mischung unter Inertgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

[0114] Die Wahl geeigneter Polymerisationstemperaturen hängt hauptsächlich vom Klärpunkt des polymerisierbaren Materials und unter anderem vom Erweichungspunkt des Substrats ab. Vorzugsweise liegt die Polymerisationstemperatur mindestens 30 Grad unter der Klärtemperatur der polymerisierbaren mesogenen Mischung.

[0115] Die erfindungsgemäßen Mischungen und Folien können beispielsweise in optischen und elektrooptischen Geräten wie Flüssigkristallanzeigen oder Projektionssystemen, oder für dekorative oder Sicherheitsanwendungen verwendet werden. Die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erhaltenen Polymerfolien mit planarer Orientierung eignen sich insbesondere als optische Folien für optische Geräte wie z. B. Polarisatoren, Kompensatoren, Strahlteiler, reflektierende Folien, Farbfilter, dekorative oder Sicherheitsmarkierungen, farbige Abbildungen, holographische Elemente, Heißprägefalten und für die Herstellung von Flüssigkristallpigmenten für dekorative oder Sicherheitsanwendungen, wie fälschungssichere Markierungen oder Sicherheitsfäden auf Banknoten oder anderen Wertpapieren.

[0116] Polymerisierbare cholesterische Flüssigkristallmischungen und daraus erhaltene Polymerfolien eignen sich besonders für Anwendungen, in denen die Folie Teil einer mehrschichtigen Flüssigkristallzelle ist, wie Orientierungsschichten oder Farbfilter. Beispielsweise eignen sich nematische Mischungen besonders als Orientierungsschichten und cholesterische Mischungen besonders als Farbfilter.

[0117] Ohne weitere Ausführungen kann ein Fachmann die vorliegende Erfindung auf der Grundlage der obigen Beschreibung im weitesten Umfang nutzen. Die folgenden Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibend und keineswegs als den Rest der Offenbarung in irgendeiner Weise limitierend aufzufassen.

[0118] Vorstehend und in den folgenden Beispielen sind alle Temperaturen unkorrigiert in Grad Celsius angegeben und bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile und -prozent, wenn nicht anders angegeben.

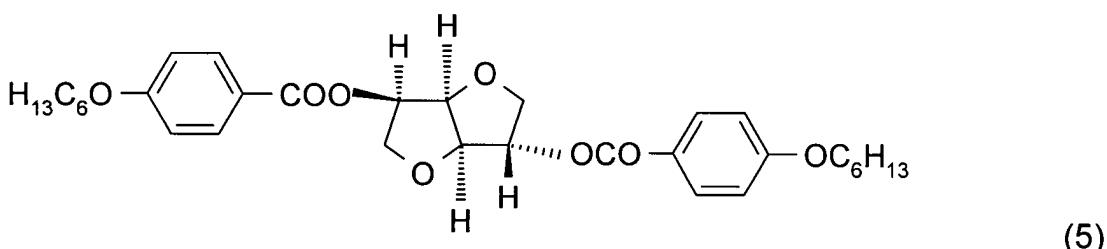
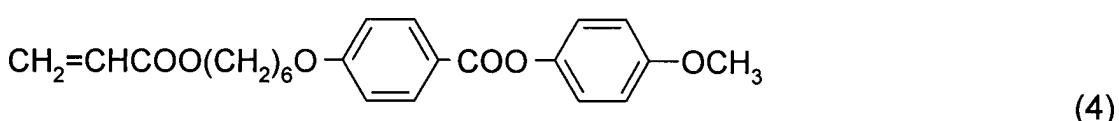
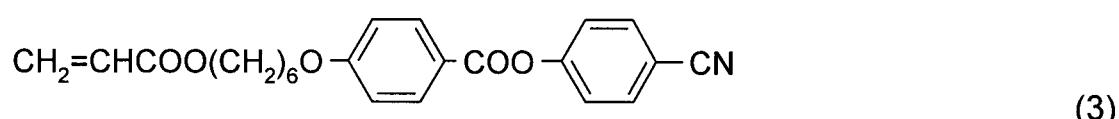
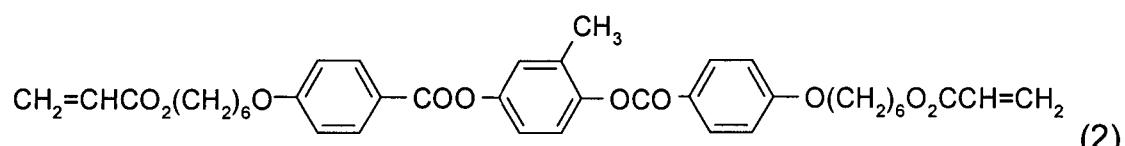
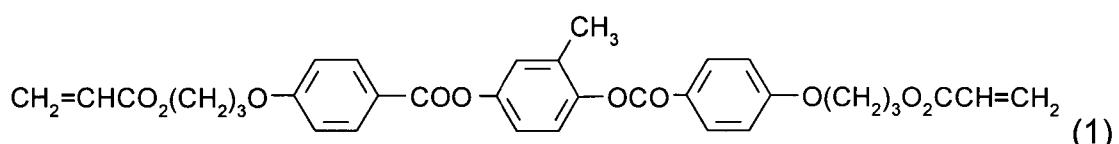
[0119] Die folgenden Abkürzungen werden verwendet, um das flüssigkristalline Phasenverhalten der Verbindungen darzustellen: K = kristallin; N = nematisch; S = smektisch; Ch = cholesterisch; I = isotrop. Die Zahlen zwischen den Symbolen stellen die Phasenübergangstemperaturen in °C dar.

Beispiel 1

[0120] Drei polymerisierbare cholesterische Flüssigkristallmischungen A, B und C wurden wie in Tabelle 1 angegeben formuliert. Mischung A enthält ein polymerisierbares Tensid, Mischung B ein nicht polymerisierbares Tensid und Mischung C kein Tensid.

Tabelle 1: Zusammensetzung der polymerisierbaren cholesterischen Mischungen

	A	B	C
Verbindung (1)	50,00 %	50,00 %	50,00 %
Verbindung (2)	12,50 %	12,50 %	12,50 %
Verbindung (3)	9,02 %	9,02 %	9,02 %
Verbindung (4)	21,95 %	21,95 %	21,95 %
Verbindung (5)	4,50 %	4,50 %	4,50 %
4-Methoxyphenol	0,03 %	0,03 %	0,03 %
TPO	1,00 %	1,00 %	1,00 %
Fluorad FX-13®	1,00 %	0,00 %	0,00 %
FC171®	0,00 %	1,00 %	0,00 %



[0121] Die Verbindungen (1) und (2) lassen sich in Analogie zu den in WO 93/22397 beschriebenen Verfahren herstellen. Die Verbindungen (3) und (4) lassen sich in Analogie zu den in D. J. Broer et al., Makromol. Chem. 190, 3201–3215 (1989) beschriebenen Verfahren herstellen. Die Herstellung des chiralen Dotierstoffes (5) ist in WO 98/00428 beschrieben. FX-13® ist ein polymerisierbares Tensid der obigen Formel IX, das im Handel von 3M (St. Paul, Minnesota, USA) erhältlich ist. TPO (2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphin-oxid), Warenzeichen Lucirin® TPO, ist ein im Handel erhältlicher Photoinitiator der Fa. BASF (Ludwigshafen, Deutschland). 4-Methoxyphenol ist ein handelsüblicher Stabilisator. FC171 ist ein nicht polymerisierbares Fluorkohlenwasserstofftensid der Formel $C_nF_{2n+1}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2O)_xCH_3$, worin n eine ganze Zahl von 4 bis 12 und x eine ganze Zahl von 5 bis 15 bedeutet, das im Handel von 3M (St. Paul, Minnesota, USA) erhältlich ist.

Herstellung der Folien

[0122] Es wurde jeweils eine 50 gew.-%ige Lösung der Mischungen A, B und C in Xylol hergestellt. Die Lösung wurde vor Gebrauch durch ein 0,2-µm-PTFE-Membranfilter gefiltert. Eine erste Schicht der Mischung A bzw. B wurde bei 3 000 UpM 30 s auf ein geriebenes Polyimid-Glassubstrat aufgeschleudert. Die Folie wurde bei 70°C 30 s getempert und bei 70°C mit UV-A-Strahlung von 19,5 mWcm⁻² 60 s in einer Stickstoffatmosphäre photopolymerisiert. Durch Aufschleudern einer zweiten Schicht der Mischung C direkt auf die erste Schicht der Mischung A bzw. B wurden dann Folienpakete hergestellt. Die zweite Schicht wurde bei 70°C 30 s getempert und bei Umgebungstemperatur mit UV-A-Strahlung von 19,5 mWcm⁻² 60 s in einer Stickstoffatmosphäre photopolymerisiert.

Messung der Oberflächenenergie

[0123] Die Oberflächenenergie der hergestellten Ein- und Zweischichtfolien wurde aus Randwinkelmessungen, die mit einem PC-gestützten Kruss-DSA10-Gerät durchgeführt wurden, bestimmt. Die Analyse wurde mit der mit dem Gerät mitgelieferten Spezialsoftware ausgeführt. Es wurden die Randwinkel für Wasser (BDH, HPLC-Qualität), Ethylenglykol (Aldrich 99 + % Spektrophotometriequalität) und Diiodmethan (Aldrich 99%) gemessen, um die Oberflächenenergie der Folien zu bestimmen. Die Lösungsmittel wurden wie geliefert verwendet. Alle Messungen wurden bei 22°C durchgeführt. Die verwendeten Randwinkel sind ein Mittelwert aus mindestens 4 nach Young-LaPlace angepassten Messungen. Die Oberflächenenergien erhielt man über die Owen-Wendt-Rabel-Kaelbe-(OWRK-)Theorie. Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Table 2: Randwinkelmessungen und Oberflächenenergie γ für Ein- und Zweischichtpolymerfolien aus Mischungen A, B und C

Paket	Wasser/ °	Ethylen-glykol /°	Diiod-methan/ °	γ / mNm ⁻¹	γ^d / mNm ⁻¹	γ^p / mNm ⁻¹
A	101,78±1,82	77,97±1,04	64,04±1,32	25,16	24,65	0,51
B	78,67±0,90	57,23±1,09	37,72±1,89	39,45	35,67	3,78
C	71,60±1,33	54,51±0,56	41,11±1,55	40,23	33,24	6,98
A + C	70,79±1,06	54,07±1,59	33,49±1,48	42,30	35,92	6,38
B + C	80,84±1,39	59,96±1,95	44,48±1,41	36,61	32,87	3,74

[0124] Die Exponenten d und p beziehen sich auf disperse und polare Komponenten der Oberflächenenergie.

[0125] Die Analyse der Oberflächenenergiedaten der Folien aus den Mischungen A, B und C zeigt, dass der Zusatz eines Tensids zur Flüssigkristallmischung die Oberflächenenergie der Folie herabsetzt. Der Zusatz des polymerisierbaren Tensids FX13 ist effektiver als der des nicht polymerisierbaren Tensids FC171 bei der Reduzierung der Gesamt-Oberflächenenergie der polymerisierten Folie. Durch Analyse der Randwinkelmessungen mit der OWRK-Theorie lassen sich die dispersiven und polaren Komponenten der Oberflächenenergie bestimmen (Tabelle 2). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Oberflächenenergie der das polymerisierbare Tensid FX13 enthaltenden Folie (A) überwiegend dispersiver Natur ist mit nur einem kleinen polaren Beitrag. Die Oberflächenenergie der Folie (C), die kein Tensid enthält, ist die höchste mit einer Zunahme der Größenordnung sowohl bei der polaren als auch bei der dispersiven Komponente. Die disperse Komponente der Oberflächenenergie der das nicht polymerisierbare Tensid FC171 enthaltenden Folie (B) ist der der reinen Flüssigkristallfolie (C) ähnlich, während die Größenordnung ihrer polaren Komponente im Vergleich zu (C) deutlich geringer ist. Eine Untersuchung sowohl des dispersiven als auch des polaren Beitrags der Oberflächenenergien der Folien ermöglicht somit den Nachweis der Tensidmigration durch das Schichtenpaket. Durch Zusatz einer zweiten Schicht der Flüssigkristallmischung ohne Tensid (C) zu einer Folie aus sowohl (A) als auch (B) wurden Folienpakete hergestellt. Die dispersiven und polaren Beiträge zur Oberflächenenergie für das Folienpaket aus (A) + (C) sind denen für die Folie aus der Flüssigkristallmischung ohne Tensid (C) allein sehr ähnlich, was nahe legt, dass das polymerisierbare Tensid nicht aus der unteren in die obere Schicht migriert oder dass seine Migration deutlich reduziert ist. Der disperse Beitrag für die Folien (B) und (C) ist in Größenordnung

ähnlich. Für dieses Beispiel ist die Größenordnung des dispersiven Beitrags zur Oberflächenenergie des Pakets aus (B) + (C) für eine Verwendung als Nachweis einer Tensidmigration dementsprechend nicht geeignet. Die polaren Beiträge in diesen Folien sind jedoch ausreichend unterschiedlich. Der polare Beitrag zur Oberflächenenergie für das Folienpaket aus (B) + (C) ist derjenigen für die das nicht polymerisierbare Tensid FC171 enthaltenden Folie (B) ähnlich, was nahe legt, dass FC171 aus der ersten Schicht in die zweite Schicht migriert ist. Damit wurde gezeigt, dass die Verwendung eines polymerisierbaren Tensids die Tensidmigration in einem Folienpaket deutlich reduziert.

Beispiel 2

[0126] Die folgende polymerisierbare nematische Mischung wurde formuliert

Verbindung (1)	99,0%
Fluorad FX-13®	0,5%
Irgacure 651®	0,5%

[0127] Irgacure 651® ist ein im Handel erhältlicher Photoinitiator von Ciba AG (Basel, Schweiz).

Beispiel 3

[0128] Die folgende polymerisierbare cholesterische Mischung wurde formuliert

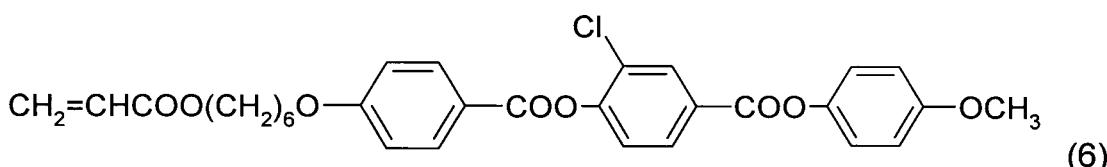
Verbindung (1)	92,0%
Paliocolor LC756®	7,0%
Fluorad FX-13®	0,5%
Irgacure 651®	0,5%

[0129] Paliocolor 756® ist eine direaktive polymerisierbare chirale Verbindung, die im Handel von BASF AG (Ludwigshafen, Germany) erhältlich ist.

Beispiel 4

[0130] Die folgende polymerisierbare nematische Mischung wurde formuliert

Verbindung (3)	25,0%
Verbindung (4)	25,0%
Verbindung (6)	49,0%
Fluorad FX-13®	0,5%
Irgacure 651®	0,5%



[0131] Die Verbindung (6) kann analog zu den in WO 93/22397 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Beispiel 5

[0132] Die folgende polymerisierbare cholesterische Mischung wurde formuliert

Verbindung (3)	25,0%
Verbindung (4)	25,0%
Verbindung (5)	5,0%
Verbindung (6)	44,0%
Fluorad FX-13®	0,5%
Irgacure 651®	0,5%

[0133] Die vorstehenden Beispiele können mit ähnlichem Erfolg wiederholt werden, wenn man die in den vorstehenden Beispielen verwendeten Reaktionspartner und/oder Betriebsbedingungen durch die gattungsmäßig

oder spezifisch beschriebenen der Erfindung ersetzt.

Patentansprüche

1. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mindestens eine polymerisierbare oberflächenaktive Verbindung ausgewählt aus Fluorcarbon-tensiden enthält.
2. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es weniger als 20 Gew.-% an polymerisierbaren mesogenen Verbindungen mit einer unpolaren Endgruppe enthält.
3. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 0,01 bis 15 Gew.-% an polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindungen enthält.
4. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere chirale Verbindungen enthält.
5. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere polymerisierbare mesogene Verbindungen ausgewählt aus Formel I

P-(Sp-X)_n-MG-R

I

enthält, worin

P eine polymerisierbare Gruppe bedeutet,

Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 25 C-Atomen bedeutet,

X -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -CO-NH-, -NH-CO-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CH=CH-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeutet,

n 0 oder 1 bedeutet,

MG eine mesogene Gruppe bedeutet und

R H, CN, NO₂, Halogen oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen bedeutet, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Halogen oder CN substituiert sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander 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 auch P-(Sp-X)_n- bedeutet.

6. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindungen eine oder zwei polymerisierbare Gruppen ausgewählt aus Acryl-, Methacryl-, Epoxy-, Vinyl-, Vinyloxy-, Styrol- und Propenylethergruppen enthalten.

7. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die mesogene Gruppe aus der Formel II

-A¹-Z¹-(A²-Z²)_m-A³-

II

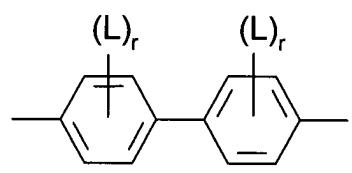
ausgewählt ist, worin

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

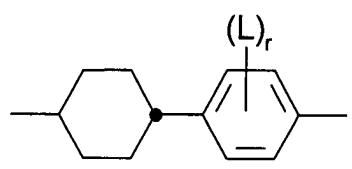
A¹, A² und A³ jeweils unabhängig 1,4-Phenylen, in dem zusätzlich eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, in dem zusätzlich eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl oder 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl bedeuten, wobei alle diese Gruppen unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, Cl, OH, CN, NO₂ oder Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppen mit 1 bis 7 C-Atomen substituiert sein können, worin ein oder mehrere H-Atome durch F oder Cl substituiert sein können, und

m 0, 1 oder 2 bedeutet.

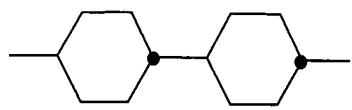
8. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die mesogene Gruppe aus den folgenden Formeln und deren Spiegelbildern



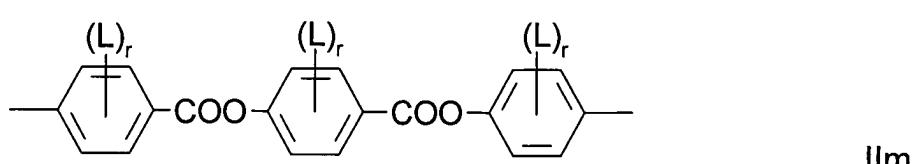
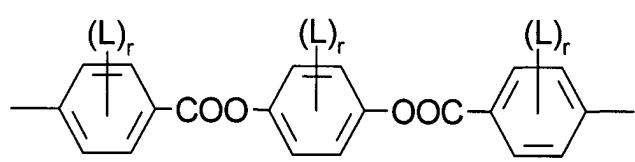
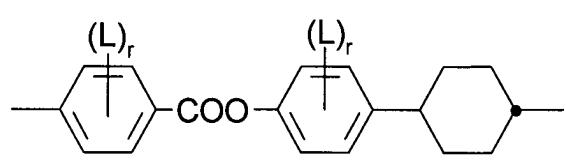
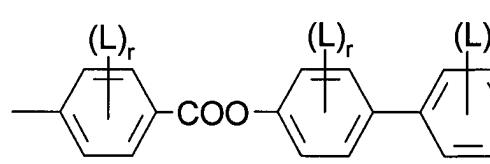
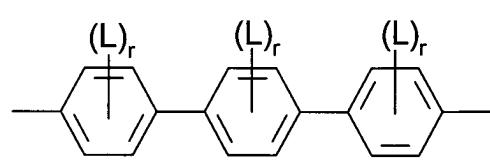
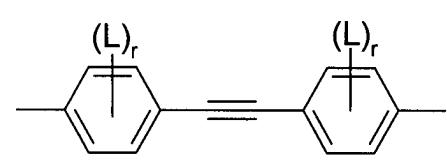
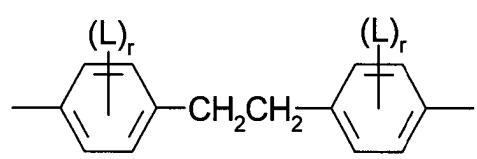
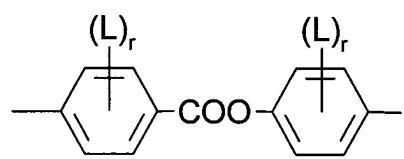
IIIa

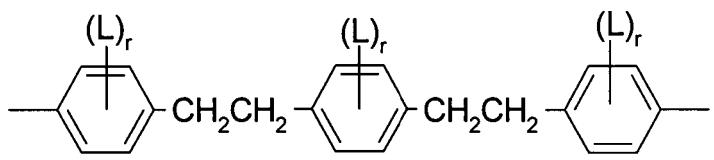


IIIb

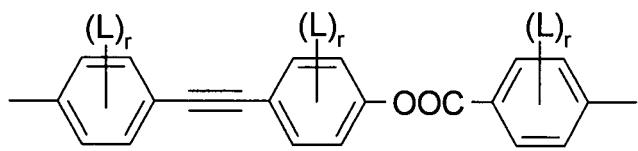


IIIc





II n



II o

ausgewählt ist, worin r 0, 1 oder 2 und L F, Cl, CN, OH, NO₂ oder eine gegebenenfalls fluorierte oder chlorierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet.

9. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die polymerisierbaren oberflächenaktiven Verbindungen aus den folgenden Formeln



IX



X

ausgewählt sind, worin n eine ganze Zahl von 4 bis 8 bedeutet und die Perfluoralkylgruppe linear oder verzweigt sein kann.

10. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen besteht aus

- a) 5 bis 80 Gew.-% an monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 10 bis 90 Gew.-% an direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-% an nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,
- d) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,
- e) 0,01 bis 6 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

11. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen besteht aus

- a) 0 bis 30 Gew.-% an monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 90 Gew.-% oder mehr an bis zu vier direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-% an nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,
- d) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,
- e) 0,01 bis 6 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

12. Polymerisierbares Flüssigkristallmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es im Wesentlichen besteht aus

- a) 80 Gew.-% oder mehr an monoreaktiven mesogenen Verbindungen mit einer polaren Endgruppe,
- b) 0 bis 20 Gew.-% an direaktiven polymerisierbaren mesogenen Verbindungen,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-% an nicht polymerisierbaren chiralen Dotierstoffen,
- d) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators,
- e) 0,01 bis 6 Gew.-% einer oder mehrerer polymerisierbarer oberflächenaktiver Verbindungen.

13. Verfahren zur Herstellung einer anisotropen Polymerfolie mit planarer Orientierung mit geringem Neigungswinkel durch Aufbringen eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 auf ein Substrat, Orientieren des Materials in eine planare Ausrichtung und Polymerisieren des Materials.

14. Anisotrope Polymerfolie mit planarer Orientierung, erhalten aus einer polymerisierbaren Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12.

15. Anisotrope Polymerfolie nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Neigungswinkel weniger als 3 Grad beträgt.

16. Anisotrope Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine helikal verdrillte Molekülausrichtung aufweist.

17. Verwendung eines polymerisierbaren Flüssigkristallmaterials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder einer Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16 in optischen Geräten, dekorativen oder Sicherheitsnutzungen, wie z. B. in Polarisatoren, Kompensatoren, Strahlteilern, Orientierungsschichten, reflektierenden Folien, Farbfiltern, holographischen Elementen, Heißprägefalten, farbigen Abbildungen, dekorativen oder Sicherheitsmarkierungen, und zur Herstellung von Flüssigkristallpigmenten für dekorative oder Sicherheitsanwendungen.

18. Farbfilter enthaltend eine polymerisierbare Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens eine Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16.

19. Orientierungsschicht enthaltend eine polymerisierbare Flüssigkristallmischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 oder mindestens eine Polymerfolie nach mindestens einem der Ansprüche 14 bis 16.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen