



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 15 076 T2** 2004.02.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 968 255 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 15 076.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP98/01453**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 913 715.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/042799**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.03.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.10.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.02.2004**

(51) Int Cl.7: **C09K 19/00**

C09K 19/38, C09B 67/00, C09D 5/36

(30) Unionspriorität:

97104854 **21.03.1997** **EP**

(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

POETSCH, Eike, D-64367 Mühlthal 4, DE; PFAFF, Gerhard, D-64839 Münster, DE; KUNTZ, Matthias, D-64342 Seeheim, DE; DEROW, Stephan, D-64285 Darmstadt, DE; COATES, David, Doreset BH21 1SW, GB

(54) Bezeichnung: **PIGMENTFLOCKEN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Pigmentflocken enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, wobei das chirale flüssigkristalline Polymermaterial als Trägermaterial dient oder schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentflocken mindestens einen Farbstoff enthalten, der chemisch an das Polymer gebunden ist.

[0002] Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung solcher Pigmentflocken und die Verwendung solcher Pigmentflocken in Farben, Druckfarben, Spritzlacken, kosmetischen Produkten oder gefärbten Kunststoffen, optischen Elementen und Sicherheitsanwendungen.

[0003] Flüssigkristalle mit chiralen Mesophasen, insbesondere cholesterische Flüssigkristalle, zeigen aufgrund ihrer Eigenschaft, bestimmte Wellenlängen des einfallenden Lichtes zu reflektieren, außergewöhnliche Farbeffekte; wie beispielsweise eine hohe Farbsättigung, einen breiten Farbbereich und schillerndes Aussehen. Sie sind daher für die Herstellung von Pigmenten und Druckfarben vorgeschlagen worden.

[0004] Um gute Farbeigenschaften zu erzielen, ist eine gleichförmige und stabile Orientierung der Flüssigkristallmoleküle mit Ausrichtung der Helixachse parallel zur Blickrichtung erforderlich. Dies lässt sich erreichen, indem man Pigmentflocken oder -plättchen aus einem vororientierten cholesterischen Polymermaterial herstellt.

[0005] Polymerpigmentflocken werden hergestellt, indem man z. B. einen dünnen Film eines cholesterischen Polymermaterials auf ein Substrat aufträgt und das Material orientiert, um eine gleichförmige Ausrichtung der Helixachse senkrecht zur Oberfläche des Substrats zu erzielen. Der Film wird dann gehärtet und zu kleinen platten Flocken vermahlen. Die Pigmentflocken man z. B. zur Verwendung als Druckfarben oder Farben in einem transparenten Bindemittel dispergieren. Die Pigmentflocken und Druckfarben können bei Raumtemperatur verwendet werden, ohne dass eine weitere Orientierung erforderlich ist.

[0006] Angesichts des breiten Anwendungsspektrums für chirale Flüssigkristallpigmentflocken ist es für den Fachmann wünschenswert, wenn ihm weitere Pigmente dieser Art zur Verfügung stehen, die einfach zu synthetisieren sind und die verschiedenen oben beschriebenen Anforderungen erfüllen.

[0007] Pigmente, die cholesterische Flüssigkristallpolymere enthalten, sind im Stand der Technik beschrieben.

[0008] Das europäische Patent 0 601 483 offenbart cholesterische Pigmentflocken aus Polysiloxanen mit Seitenketten enthaltend chirale Cholesterolanteile und Methacrylatgruppen als Vernetzungsmittel.

[0009] Die Herstellung von Pigmenten nach EP 0 601 483 ist jedoch aufwendig, da sie mindestens drei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte erfordert, in denen polymerisierbares Material verwendet wird. Zunächst wird ein lineares oder cyclisches Polysiloxangerüst hergestellt, an das dann die Seitenketten, die chirale Anteile und polymerisierbare Methacrylatgruppen tragen, gebunden werden. Schließlich werden die polymerisierbaren Seitenketten bei der Herstellung der Pigmentflocken vernetzt.

[0010] Es besteht daher ein Bedarf an chiralen Flüssigkristallpigmentflocken, die sich auf sehr einfache Weise herstellen lassen, wobei auch eine einfache und direkte Steuerung der optischen und mechanischen Eigenschaften des Produkts möglich ist.

[0011] Ein weiterer wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung neuer Materialien für die Herstellung von Flüssigkristallpigmentflocken. Es wurde daher gefunden, dass, wenn die spezifischen optischen Eigenschaften eines chiralen Flüssigkristallpolymers mit denen eines fluoreszierenden Farbstoffs, der chemisch mit dem Flüssigkristallpolymer verknüpft werden kann, kombiniert werden, es möglich ist, neue Pigmente mit außergewöhnlichem Farbaussehen zu erzielen.

[0012] WO 95-32247 offenbart Interferenzpigmente enthaltend flüssigkristalline Polymere, die aus mono- und difunktionellen nematischen und chiralen (Meth)acrylaten, Epoxiden oder Vinylethern hergestellt sind. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf Polymere, die fluoreszierende Farbstoffe enthalten.

[0013] Flüssigkristallpolymere, die dichroitische oder fluoreszierende Farbstoffe enthalten, sind in Stand der Technik zur Verwendung als optische Speichermaterialien oder fluoreszierende Anzeigen beschrieben, z. B. in EP 090 282, EP 171 045, EP 260 687, EP 399 279, EP 422 535 oder EP 630 954. Diese Schriften nennen jedoch nur lineare Polymere. Auch geben sie keinen Hinweis darauf, die Materialien zur Herstellung von Pigmenten zu verwenden. WO 96/17901 beschreibt cholesterische Polymeretze, gibt aber keinen Hinweis auf Pigmentflocken mit einem fluoreszierenden Farbstoff.

[0014] Eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von Pigmentflocken, die die oben beschriebenen Eigenschaften und Vorteile haben, und die sich auf einfache Weise herstellen lassen, wobei auch eine einfache und direkte Steuerung der Eigenschaften des Produkts möglich ist.

[0015] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Palette der dem Fachmann zur Verfügung stehenden flüssigkristallinen Pigmente zu erweitern. Weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung sind dem Fachmann aus der folgenden ausführlichen Beschreibung direkt deutlich.

[0016] Der Ausdruck 'Flocken', wie er in den Ansprüchen und der Beschreibung dieser Erfindung verwendet wird, umfasst kleine Teilchen mit Abmessungen von 1 µm bis 2 mm. Diese Teilchen können Körnchen mit sym-

metrischer oder asymmetrischer Form sowie Plättchen mit durchschnittlichen Querabmessungen, die ein Mehrfaches größer sind als ihre Dicke, oder Gemische aus sowohl Plättchen als auch Körnchen sein. Plättchenförmige Pigmentflocken sind besonders bevorzugt.

[0017] Der Ausdruck 'chirales flüssigkristallines Polymer', wie er in den Ansprüchen und der Beschreibung dieser Erfindung verwendet wird, beinhaltet Polymere, die eine chirale Mesophase aufweisen, wie z. B. eine chirale nematische (=cholesterische) oder eine chirale smektische Phase. Polymere, die eine chirale nematische Phase oder eine chirale smektische C-Phase aufweisen, sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Polymere, die eine chirale nematische Phase aufweisen.

[0018] Die Ausdrücke polymerisierbares oder reaktives Mesogen, polymerisierbare oder reaktive mesogene Verbindung, polymerisierbarer oder reaktiver Flüssigkristall und polymerisierbare oder reaktive flüssigkristalline Verbindung wie vor- und nachstehend verwandt umfasst Verbindungen mit einer stab-, platten- oder scheibenartigen mesogenen Gruppe. Diese mesogenen Verbindungen brauchen nicht notwendig für sich alleine Mesophasenverhalten aufzuweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen sie im Gemisch mit anderen Verbindungen oder nach Polymerisieren der reinen mesogenen Verbindungen oder der die mesogenen Verbindungen enthaltenden Gemische Mesophasenverhalten.

[0019] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmentflocken enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, das ein dreidimensionales Netz bildet, wobei das chirale flüssigkristalline Polymermaterial als Trägermaterial dient oder schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentflocken mindestens einen Farbstoff enthalten, der chemisch an das flüssigkristalline Polymer gebunden ist, wobei mindestens einer der chemisch gebundenen Farbstoffe ein fluoreszierender Farbstoff ist.

[0020] Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen

- Pigmentflocken, die zusätzlich einen oder mehrere Farbstoffe oder Pigmente enthalten, die nicht chemisch an das flüssigkristalline Polymermaterial gebunden sind.
- Pigmentflocken mit einer Dicke von 0,1 bis 100 µm und Querabmessungen von 1 bis 1000 µm.
- Pigmentflocken, in denen Glimmer als Trägermaterial verwendet wird.

[0021] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmentflocken enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, wobei das chirale flüssigkristalline Polymermaterial schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, wobei die Pigmentflocken aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material nach einem Verfahren erhältlich sind, das die folgende Schritte umfasst:

- a) Auftragen einer dünnen Schicht des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf das Trägermaterial,
- b) Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- c) Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung.

[0022] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmentflocken enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, wobei das chirale flüssigkristalline Polymermaterial als Trägermaterial dient, wobei die Pigmentflocken aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material nach einem Verfahren erhältlich sind, das die folgende Schritte umfasst:

- a) Auftragen einer dünnen Schicht des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf ein Substrat oder zwischen zwei Substraten,
- b) Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- c) Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung,
- d) gegebenenfalls Entfernen des Substrats oder, wenn zwei Substrate vorhanden sind, eines oder beider Substrate vom polymerisierten Material,
- e) Vermahlen des Polymerfilms zu kleinen Teilchen mit den gewünschten Abmessungen.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens zwei polymerisierbare mesogene Verbindungen, von denen mindestens eine eine chromophore Gruppe enthält.

[0024] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe und mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das chirale poly-

merisierbare mesogene Material mindestens eine chirale polymerisierbare mesogene Verbindung und mindestens eine achirale polymerisierbare mesogene Verbindung.

[0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Pigmentflocken als Effektpigmente in Farben, Druckfarben, Spritzlacken, kosmetischen Produkten oder gefärbten Kunststoffen und für aktive und passive optische Elemente und Sicherheitsanwendungen.

[0027] Um das chirale Phasenverhalten in dem polymerisierbaren mesogenen Material zu induzieren, kann man beispielsweise ein Gemisch aus einer achiralen und einer chiralen mesogenen polymerisierbaren Verbindung verwenden. Um beispielsweise cholesterisches Phasenverhalten zu induzieren, verwendet man eine chirale nematische und eine achirale nematische polymerisierbare Verbindung. Die chirale nematische Verbindung sorgt für die helixförmig verdrillte cholesterische Phasenstruktur.

[0028] Da die Ganghöhe der cholesterischen Helix von der chemischen Konstitution und der Konzentration der chiralen Verbindung abhängt, lassen sich die Wellenlänge des Reflexionsmaximums und somit die Farbeigenschaften der Flocken direkt verfahrenstechnisch steuern, indem man einfach die Art und das Verhältnis der chiralen mesogenen Verbindung variiert. Dementsprechend lassen sich maßgeschneiderte Pigmentflocken mit den gewünschten Farben herstellen.

[0029] Die Fähigkeit einer chiralen Verbindung, eine cholesterische Struktur mit einer bestimmten Helix-Ganghöhe in einem nematischen Wirt zu induzieren, wird als ihr Helix-Verdrillungsvermögen (HTP) bezeichnet. Bei Verwendung einer Verbindung mit hohem HTP reicht schon eine geringe Menge aus, um eine cholesterische Struktur mit Reflexion des sichtbaren Lichtes zu erzielen. In diesem Falle ist es nicht notwendig, dass die chirale Verbindung als solche eine Flüssigkristallphase aufweist. Es reicht aus, dass das Gemisch aus chiralen und achiralen Verbindungen eine Flüssigkristallphase zeigt.

[0030] Die Pigmentflocken nach der vorliegenden Erfindung enthalten entweder ein flüssigkristallines Polymermaterial, das schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen ist, oder das flüssigkristalline Polymermaterial dient selber als Trägermaterial. Pigmentflocken enthaltend ein Trägermaterial werden vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

- a) Auftragen einer dünnen Schicht eines chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf das Trägermaterial,
- b) Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- c) Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung.

[0031] Vorzugsweise verwendet man plättchenförmige Trägermaterialien. Als Trägermaterial kann man beispielsweise natürlichen oder synthetischen Glimmer (Muskovit oder Phlogopit), Kaolin, Talkum, Silikaflocken, Glasflocken oder Gemische aus zwei oder mehr dieser Materialien verwenden.

[0032] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man Glimmer als Trägermaterial.

[0033] Pigmentflocken, bei denen das flüssigkristalline Polymermaterial selber als Trägermaterial dient, werden vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

- a) Auftragen einer dünnen Schicht eines chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf ein Substrat oder zwischen zwei Substraten,
- b) Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- c) Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung,
- d) gegebenenfalls Entfernen des Substrats oder, wenn zwei Substrate vorhanden sind, eines oder beider Substrate vom polymerisierten Material,
- e) Vermahlen des Polymerfilms zu kleinen Teilchen mit den gewünschten Abmessungen.

[0034] Das Gemisch aus achiralen und chiralen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen wird als Schicht auf ein Substrat aufgetragen, orientiert und zu einem Polymerfilm gehärtet. Als Substrat lässt sich beispielsweise eine Polyester(PET)-Folie verwenden. Um eine gleichförmige Orientierung mit planarer Ausrichtung, d.h. Ausrichtung der Helixachsen senkrecht zur Oberfläche des aufgetragenen Gemisches, zu erreichen, kann der Film einer Scherbeanspruchung unterzogen werden, beispielsweise mit einer Rakel. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine zweite PET-Schicht auf das aufgetragene Material auflaminiert. In diesem Fall reicht die durch die Zusammenfügung der beiden Substrate bewirkte Scherbeanspruchung zur Erzielung einer guten Orientierung aus.

[0035] Die Orientierung wird vorzugsweise in der cholesterischen Phase des Gemisches der mesogenen Verbindungen vor der Polymerisierung durchgeführt. Eine hochwertige Orientierung lässt sich daher aufgrund der niedrigeren Viskosität des unpolymersierten Materials erheblich einfacher erreichen als bei einem schichtfö-

mig aufgetragenen Polymerfilm wie im Stand der Technik beschrieben. Die Anwendung elektrischer oder magnetischer Felder ist nicht erforderlich.

[0036] Da Gemische polymerisierbarer mesogener Monomeren normalerweise breite nematische oder cholesterische Mesophasenbereiche mit relativ niedrigen Schmelztemperaturen aufweisen, kann das polymerisierbare Material zudem bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise unterhalb von 100°C, insbesondere zwischen 30 und 80°C orientiert und gehärtet werden.

[0037] Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe führt die Variation der Härtungstemperatur zu Flecken mit unterschiedlichen Maxima der Selektivreflexion und bietet daher, zusätzlich zur Variation des Verhältnisses der chiralen und achiralen polymerisierbaren mesogenen Verbindungen, eine weitere Möglichkeit, die Farbeigenschaften der flecken zu steuern.

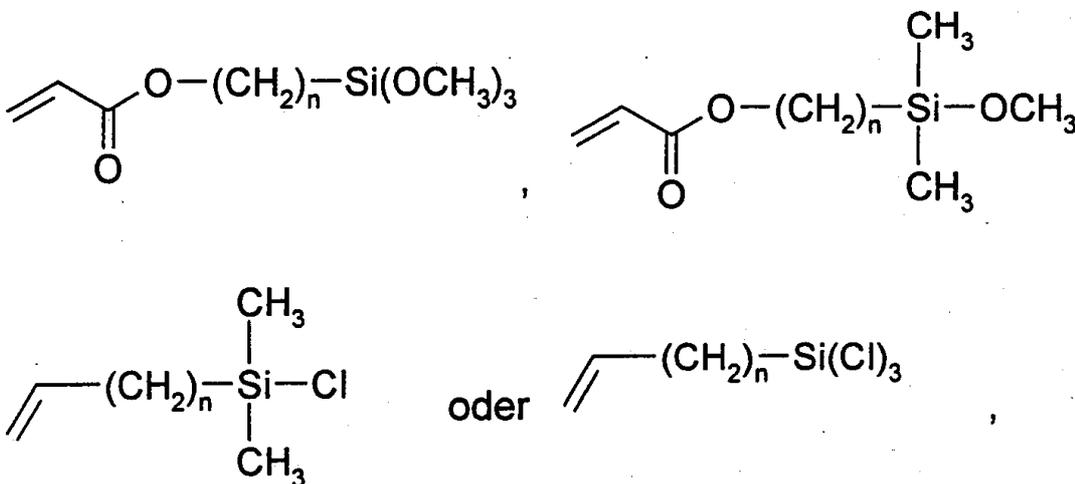
[0038] Neben den oben genannten Komponenten kann das Gemisch eine oder mehrere weitere geeignete Komponenten enthalten, wie zum Beispiel Katalysatoren, licht- oder temperaturempfindliche Initiatoren, Stabilisatoren, co-reagierende Monomere oder oberflächenaktive Verbindungen. Alternativ ist es möglich, beispielsweise eine Menge von bis zu 20 Gew.-% eines nicht polymerisierbaren flüssigkristallinen Materials zuzugeben, um die optischen Eigenschaften des Produktes anzupassen. Es ist auch möglich, bis zu 10% einer nicht mesogenen Verbindung mit einer oder mehreren polymerisierbaren funktionellen Gruppen zuzugeben, um die Vernetzung zu erhöhen.

[0039] In einigen Fällen ist es wünschenswert, die Benetzung des Trägermaterials, auf welches das chirale polymerisierbare mesogene Material aufgetragen wird, zu verbessern. Dies kann vor allem wichtig sein, wenn Trägermaterialien mit polarer Oberfläche, wie z. B. Glimmer, verwendet werden, auf die dann ein erfindungsgemäßes chirales polymerisierbares mesogenes Material enthaltend unpolare mesogene und chromophore und/oder fluoreszierende Komponenten aufgetragen wird.

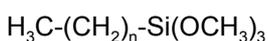
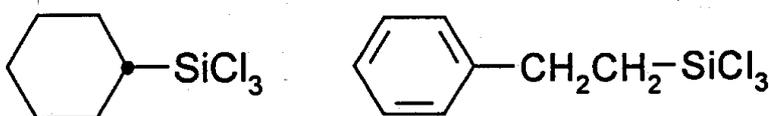
[0040] Für die Herstellung erfindungsgemäßer Pigmentflecken enthaltend ein Trägermaterial, das entweder durch Chemi- oder durch Physisorption mit einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material bedeckt wird, wobei die Oberfläche des Trägermaterials und das chirale polymerisierbare mesogene Material unterschiedliche Polaritätsgrade haben, wird die Oberfläche des Trägermaterials vorzugsweise durch Netzmittel verändert.

[0041] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Netzmitteln bei der Herstellung erfindungsgemäßer Pigmentflecken enthaltend ein – Trägermaterial mit einer Oberfläche, die eine hohe Polarität aufweist, und ein chirales polymerisierbares mesogenes Material, das eine mittlere oder schwache Polarität aufweist oder unpolare ist.

[0042] Zur Verwendung geeignet sind Netzmittel, die entweder coreaktiv sind, wie z. B.



oder die zumindest durch ihre unpolaren Kopfgruppen die Oberfläche modifizieren, wie z. B. die folgenden Verbindungen



oder $(n-C_nH_{2n+1})_2-SiCl_2$, in denen n 1 bis 9 ist.

[0043] Ebenso ist es möglich, die Oberfläche des Trägermaterials mit coreaktiven physisorbierten Netzmitteln zu modifizieren, z. B. mit Acrylaten wie beispielsweise Pentaerythritacrylat, die mit den anderen Komponenten, die auf die Oberfläche des Trägermaterials aufgetragen werden, coreaktiv sind.

[0044] Neben den oben exemplarisch angegebenen Verbindungen kann man als Netzmittel auch alle anderen Materialien verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind.

[0045] Beim Härtingsprozess reagieren die polymerisierbaren Gruppen des orientierten Materials unter Bildung einer vernetzten Polymerfilms. Dadurch wird die Helix-Ausrichtung eingefroren. Die Polymerisation lässt sich beispielsweise durch Belichten mit UV-Licht mit Hilfe eines Fotoinitiators, der unter Bestrahlung in freie Radikale zerfällt, welche die Polymerisationsreaktion in Gang setzen, durchführen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein kationischer Fotoinitiator verwendet, der die Fotohärtung mit Kationen anstelle von freien Radikalen stattfinden lässt. Die Polymerisation lässt sich auch mit einem Initiator starten, der bei Erhitzen oberhalb einer bestimmten Temperatur zerfällt.

[0046] Um Sauerstoff auszuschließen, der die radikalische Polymerisation möglicherweise beeinträchtigt, kann eine zweite PET-Schicht auf das aufgetragene Material auflaminiert werden, oder anderenfalls kann die Härtung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden. Im letzteren Fall ist es erforderlich, das mesogene Material vor der Polymerisation einer Scherbeanspruchung zu unterziehen, um eine ausreichende Orientierung der cholesterischen Phase zu bewirken. Bei Verwendung eines kationischen Fotoinitiators ist ein Sauerstoffausschluss nicht erforderlich, Wasser sollte jedoch ausgeschlossen werden.

[0047] Diese Verfahren sind jedoch nur als Beispiele zu verstehen, die den Schutzbereich der Erfindung nicht einschränken sollten. Der Fachmann findet problemlos andere Möglichkeiten zur Durchführung der Polymerisation.

[0048] Da das Gemisch sowohl polymerisierbare Komponenten mit einer (monofunktionelle) und mit zwei oder mehr (multifunktionelle) polymerisierbaren Gruppen enthalten kann, finden Polymerisierung und Vernetzung im selben Verfahren statt.

[0049] Durch Variieren der Konzentration der multifunktionellen mesogenen oder nicht mesogenen Komponenten lassen sich die Vernetzungsdichte und damit die Produkteigenschaften wie die Glasübergangstemperatur, die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften, die thermische und mechanische Beständigkeit und die Lösungsmittelbeständigkeit leicht einstellen. Je nach der gewünschten Anwendung lassen sich z. B. Filme höherer Sprödigkeit anfertigen, indem man die Menge der multifunktionellen Komponente erhöht.

[0050] Eine höhere Sprödigkeit ist insbesondere dann erwünscht, wenn der Polymerfilm anschließend zu kleinen Flocken vermahlen wird: Ein hohe Sprödigkeit lässt sich auch durch Verwendung von Verbindungen mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen, die mesogen oder nicht mesogen sein können, erreichen. Typische Beispiele für nicht mesogene Monomere mit mehr als zwei polymerisierbaren Gruppen sind Trimethylpropan-trimethacrylat oder Pentaerythritetraacrylat.

[0051] Neben den Farbstoffgruppen, die chemisch an das flüssigkristalline Polymermaterial gebunden sind, können die Pigmentflocken (zusätzlich einen) oder mehrere Farbstoffe oder Pigmente enthalten, die nicht chemisch an das flüssigkristalline Polymermaterial gebunden sind. Diese Farbstoffe oder Pigmente können unter den gebräuchlichen anorganischen Pigmenten (z. B. Titandioxid, Eisen(III)-oxid, Eisenoxidgelb, Chromoxid, Eisenblau, Ruß), organischen Pigmenten (z. B. Azopigmenten, Metallkomplexpigmenten, polycyclischen Pigmenten) oder Farbstoffen (z. B. Polymethinfarbstoffen oder Triphenylmethanfarbstoffen) ausgewählt werden.

[0052] Flocken lassen sich durch Vermahlen des gehärteten Polymerfilms bilden, beispielsweise mit Mörser und Stößel oder unter Verwendung eines mechanischen Mahlgerätes oder einer Mühle. Durch zusätzliche Kühlung auf Temperaturen unter 0°C erhöht sich die Sprödigkeit des Polymers und das Vermahlen wird vereinfacht. Das entstandene Pulver wird dann gesiebt, um Pigmentflocken der gewünschten Größe zu erhalten.

[0053] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Flocken mit Abmessungen kleiner als 100 µm ist das Vermahlen mit der Hand mit Mörser und Stößel oder in einer mechanischen Mörsermühle.

[0054] Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von mehr oder weniger kugeligen Flocken ist das Mahlen des Polymerfilms in einer Kugelmühle. Je nach Größe und Gewicht der Kugeln sind Teilchen mit mittleren Abmessungen von weniger als 100 µm, insbesondere von 5 bis 10 µm erhältlich.

[0055] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist das Mahlen des Polymerfilms mit Kühlung in einer Messermühle. Hierbei entsteht ein Pulver aus plättchenförmigen Flocken mit Querabmessungen von mehreren Hundert Mikrometern bis 1 bis 2 mm. Diese Flocken können anschließend in einem Mörser weiter vermahlen werden, so dass man Plättchen mit Querabmessungen kleiner als 100 µm erhält. Die Kühlung der Probe während des Vermahlens oder Mahlens lässt sich beispielsweise mit einem Kohlendioxid/Acetonbad durchführen. Ein weiteres bevorzugtes Kühlungsverfahren ist der Zusatz von Kohlendioxid/Acetonbad zur Probe.

[0056] Bei einigen Ausführungsformen ist es bevorzugt, beim Mahlen des Polymermaterials ein Antistatikum zuzugeben, um eine Agglomeration der Teilchen zu vermeiden.

[0057] Neben dem oben beschriebenen Verfahren sind die folgenden Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer chiralen Polymerflocken bevorzugt:

- Schichtförmiges Auftragen des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf ein Substrat, das flache Vertiefungen mit einem Durchmesser von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 20 bis 50 μm und einer Tiefe von 3 bis 20 μm , vorzugsweise 4 bis 10 μm enthält. In diesem Falle bewirkt der Auftragevorgang eine ausreichende Scherung, um für eine gleichförmige Orientierung zu sorgen. Um die Orientierungsqualität zu erhöhen, kann man das Material zusätzlich scheren, beispielsweise mit einer Rakel oder durch Aufbringen eines zweiten Substrats auf das aufgetragene Material wie oben beschrieben.
- Tiefdrucken des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in Form kleiner Tröpfchen auf ein Substrat; z. B. eine Polyesterbahn, unter Verwendung einer Tiefdruckplatte, die Tröpfchen mit einer Dicke von 3 bis 20 μm , vorzugsweise 4 bis 10 μm und einem Durchmesser von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 20 bis 50 μm hinterlässt. Der Druckvorgang bewirkt eine ausreichende Scherung, um für eine gleichförmige Orientierung zu sorgen, jedoch kann man auch hier das Material zusätzlich durch Scheren, beispielsweise mit einer Rakel, oder durch Aufbringen eines zweiten Substrats auf die Tröpfchen orientieren.
- Versprühen des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in eine N_2 -Atmosphäre zu kleinen Tröpfchen mit einem Durchmesser von 10 bis 100 μm , die durch Bestrahlen mit starkem UV-Licht gehärtet werden. Die gehärteten Tröpfchen können anschließend zu kleineren Flocken vermahlen werden.
- Schichtförmiges Auftragen des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf eine rotierende Trommel, Ausrichten mit einer Messerschneide, Härten durch Bestrahlung mit UV-Licht und Abkratzen des gehärteten Polymers als kleine Flocken.
- Schichtförmiges Auftragen des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf eine rotierende Trommel mit Dellen mit einer Tiefe von 2 bis 20 μm , vorzugsweise 3 bis 10 μm , und einem Durchmesser von 10 bis 100 μm , vorzugsweise 20 bis 50 μm , Härten durch UV-Bestrahlung und Abziehen von der Trommel.
- Schichtförmiges Auftragen des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf eine rotierende Trommel mit Streifen, die 2 bis 20 μm , vorzugsweise 3 bis 10 μm tief und 10 bis 100 μm , vorzugsweise 20 bis 50 μm breit sind, Orientieren und Härten wie oben beschrieben. Danach werden die Streifen zu Bruchstücken der gewünschten Größe vermahlen.
- Herstellen einer Emulsion des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in einer damit nicht mischbaren Flüssigkeit hergestellt und Polymerisieren der Tröpfchen durch Erhitzen oder UV-Bestrahlung.
- Zusatz eines Tensids zu dem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material und Einblasen von N_2 -Gas, so dass ein Schaum entsteht, der polymerisiert, abgekratzt und vermahlen wird.
- Extrudieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials unter Druck durch einen oder mehrere Schlitze mit einer Breite von 2 bis 20 μm , vorzugsweise 3 bis 10 μm , wobei die Scherung für eine gute gleichförmige Ausrichtung sorgt. Der Film wird in einer N_2 -Atmosphäre gehärtet.
- Bei einem weiteren bevorzugten Verfahren verwendet man Feststoffteilchen, vorzugsweise Ruß oder Graphit, die in einer Lösung des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials dispergiert sind, sowie zwei Lösungsmittel. Lösungsmittel 1 löst das chirale polymerisierbare mesogene Material nicht, Lösungsmittel 2 hingegen wohl. Lösungsmittel 2 wird durch Sieden entfernt, und das sich abscheidende chirale polymerisierbare mesogene Material bildet eine Beschichtung auf den Kohlenstoffteilchen, die dann polymerisiert wird. Nach diesem Verfahren entstehen besonders leuchtende Flocken.

[0058] Weitere bevorzugte Verfahren und Beispiele zur Herstellung von Pigmentflocken sind der internationalen Anmeldung WO 97/30136, zu entnehmen, deren gesamte Offenlegung durch Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen ist.

[0059] Die nach den oben genannten Verfahren erhaltenen Flocken haben Abmessungen von 1 bis 100 μm . Es ist jedoch auch möglich, die Verfahrensparameter so zu wählen, dass man Flocken mit Abmessungen größer als 100 μm , vorzugsweise von 0,5 mm bis 1,5 mm erhält. Diese Flocken zeigen besonders eindrucksvolle Farbeffekte und sind in bestimmten Anwendungen bevorzugt.

[0060] Bevorzugt sind plättchenförmige Pigmentflocken, bei denen das Längenverhältnis, welches das Verhältnis von Querabmessungen zu Dicke – beschreibt, größer als 3 : 1, insbesondere 3 : 1 bis 20 : 1, sehr bevorzugt 5 : 1 bis 10 : 1 ist.

[0061] Weiterhin bevorzugt sind Pigmente mit Körnchenform, bei denen das Längenverhältnis kleiner als 10 : 1, insbesondere kleiner als 3 : 1 ist, besonders bevorzugt diejenigen, bei denen Dicke, Länge und Breite in etwa gleich sind.

[0062] Zur Verwendung in Druckfarben und Farben kann man die cholesterischen Pigmentflocken je nach Anwendung in einem transparenten Bindemittel oder einer transparenten Flüssigkeit dispergieren oder in Kunststoffe einarbeiten.

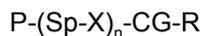
[0063] Bei einigen Anwendungen ist die Verwendung von Flockengemischen mit unterschiedlichen Reflexionsmaxima bevorzugt.

[0064] Die cholesterischen Polymerflocken lassen sich als Effektpigmente in Spritz- oder Druckfarben oder

-lacken oder gefärbten Kunststoffen für dekorative Anwendungen wie zum Beispiel kosmetische Produkte verwenden. Andere wichtige Anwendungsbereiche sind Automobilanwendungen, aktive oder passive optische Elemente, wie z. B. optische Folien wie Polarisatoren oder Kompensatoren, und Sicherheitsanwendungen, zum Beispiel in fälschungssicheren Sicherheitsetiketten wie Ausweisen, Kreditkarten, Eintrittskarten, Fahrkarten oder Lotteriescheinen, oder als Sicherheitsmarkierungen z. B. für im Dunkeln sichtbare Kleidung.

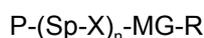
[0065] Wie oben genauer erläutert, liegt ein erheblicher Vorteil der Erfindung darin, dass die optischen und die mechanischen Eigenschaften der Pigmentflocken alle in demselben Verfahren einfach durch Änderung der Art und der Konzentration der chiralen und achiralen, mono- und multifunktionellen, farbigen und fluoreszierenden mesogenen polymerisierbaren Verbindungen gesteuert werden können. Die Pigmentflocken können somit entsprechend der gewünschten Anwendung angepasst werden.

[0066] Das chirale polymerisierbare mesogene Material enthält vorzugsweise mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel I*



I*

und gegebenenfalls mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel 1



I

in denen

P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,

X eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -O-SO₂-, -SO₂-O- oder eine Einfachbindung,

n 0 oder 1, und

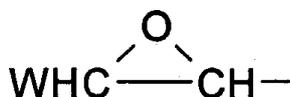
R H oder einen Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert mit Halogen oder CN sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -NH-, N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -O-SO₂-, -SO₂-O- oder -C≡C- so ersetzt sein können, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder R auch Halogen, Cyan bedeutet oder unabhängig eine der für P-(Sp-X)_n- angegebenen Bedeutungen hat,

MG eine mesogene oder mesogenitätsfördernde Gruppe,

CG eine chromophore oder fluoreszierende chromophore Gruppe, die zusätzlich chiral und/oder mesogen sein kann, bedeutet.

[0067] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen nach Formel 1 und/oder 1^c ausgewählt, in denen R eine der Bedeutungen von P-(Sp-X)_n- wie oben angegeben hat.

[0068] P in Formel I und I* ist vorzugsweise ausgewählt aus CH₂=CW-COO-, WCH=CH-O-,



oder CH₂=CH-Phenyl-(O)_k-,

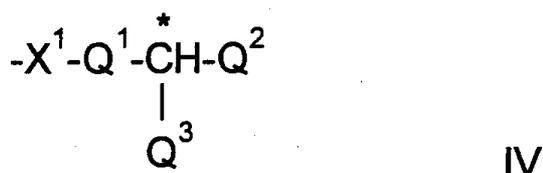
wobei W H, CH₃ oder Cl und k 0 oder 1 bedeutet,

P ist besonders bevorzugt eine Vinyl-, eine Acrylat-, eine Methacrylat-, eine Propenylether- oder eine Epoxygruppe, ganz – besonders bevorzugt eine Acrylat- oder Methacrylatgruppe.

[0069] Bedeutet R in Verbindungen der Formel I und I* 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, Methoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

[0070] 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.

[0071] In den polymerisierbaren mesogenen Verbindungen der Formel I und I* kann R eine achirale oder eine chirale Gruppe bedeuten. Im Falle einer chiralen Gruppe ist diese vorzugsweise entsprechend der folgenden Formel IV ausgewählt:



in der

X¹ die für X angegebene Bedeutung hat,

Q¹ eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet,

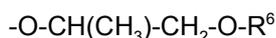
Q² eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet, die unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen oder CN substituiert sein kann, wobei auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -SO₂-O- oder -O-SO₂- so ersetzt sein können, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verknüpft sind, oder auch die für P-Sp- angegebene Bedeutung hat,

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

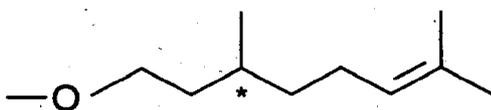
[0072] Bevorzugte chirale Gruppen R sind zum Beispiel 2-Butyl (=1-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, 2-Octyl, insbesondere 2-Methylbutyl, 2-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 2-Octyloxy, 2-Oxa-3-methylbutyl, 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-Fluorocetyloxy, 2-Fluordecyloxy.

[0073] Zusätzlich können mesogene Verbindungen der Formel I und I* mit einer achiralen verzweigten Gruppe R als Comonomere von Bedeutung sein, da sie beispielsweise die Kristallisationsneigung verringern. Derartige verzweigte Gruppen enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Als verzweigte Gruppen sind Isopropyl, Isobutyl (=Methylpropyl), Isopentyl (=3-Methylbutyl), Isopropoxy, 2-Methylpropoxy und 3-Methylbutoxy bevorzugt.

[0074] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet R in Formel I oder I* eine chirale Gruppe, die aus den folgenden Gruppen ausgewählt ist:
ein Ethylenglycolderivat



in dem R⁶ einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,
oder eine Gruppe auf Basis von Citronellol.



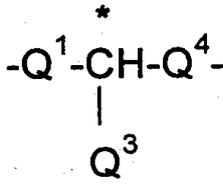
[0075] Was die Spacergruppe Sp in Formel I und I* betrifft, so lassen sich alle Gruppen verwenden, die dem Fachmann für diesen Zweck bekannt sind. Die Spacergruppe Sp ist vorzugsweise mit der polymerisierbaren Gruppe P über eine Ester- oder Ethergruppe oder eine Einfachbindung verknüpft. Die Spacergruppe 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 CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NH-, -N(CH₃)-, -CO-, -O-CO-, -CO-O-, -O-CO-O-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -CH(Halogen)-, -CH(CN)-, -CN=CH- oder -C≡C- ersetzt sein können.

[0076] Typische Spacergruppen Sp sind beispielsweise -(CH₂)_o-, -(CH₂CH₂O)_r-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂- oder -CHCH₂-NH-CH₂CH₂-, wobei o eine ganze Zahl von 2 bis 12 und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet.

[0077] Bevorzugte Spacergruppen Sp sind beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen, Dodecylen, Octadecylen, Ethylenoxyethylen, Methylenoxybu-

tylen, Ethylthioethylen, Ethylen-N-methyl-iminoethylen und 1-Methylalkylen.

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die polymerisierbaren mesogenen Verbindungen der Formel I und I* eine Spacergruppe Sp, die eine chirale Gruppe der Formel V darstellt:



V

in der

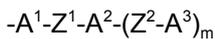
[0079] Q¹ und Q³ die in Formel IV angegebenen Bedeutungen haben und Q⁴ eine Alkylen- oder Alkylenoxygruppe mit 1 bis 10 C-Atomen oder eine Einfachbindung bedeutet und von Q¹ verschieden ist.

[0080] Im Falle, dass R oder Q² eine Gruppe der Formel P-Sp-X- bzw. P-Sp- bedeuten, können die Spacergruppen auf jeder Seite des mesogenen Kerns jeweils gleich oder verschieden sein.

[0081] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I und I*, in denen n 1 bedeutet.

[0082] In einer bevorzugten Ausführungsform sind die erfindungsgemäßen anisotropen Polymere und cholesterischen Polymerfilme durch Copolymerisieren von Gemischen enthaltend Verbindungen der Formel I und/oder I*, in denen n 0 bedeutet, und Verbindungen der Formel I und/oder I*, in denen n 1 bedeutet, erhältlich.

[0083] Die mesogene Gruppe MG in Formel I ist vorzugsweise ausgewählt aus der Formel II:



II

wobei

A¹, A² und A³ unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder Naphthalin-2,6-diyl; wobei alle diese Gruppen jeweils unsubstituiert oder einoder mehrfach substituiert sein können mit Halogen-, Cyan- 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,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-SO₂-, -SO₂-O-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-GH=CH- oder eine Einfachbindung bedeuten und m 0, 1 oder 2 darstellt.

[0084] Bicyclische und tricyclische mesogene Verbindungen sind bevorzugt.

[0085] Von den Verbindungen der Formel I sind diejenigen besonders bevorzugt, in denen R F, Cl, Cyan oder gegebenenfalls halogeniertes Alkyl oder Alkoxy bedeutet, oder die für P-(Sp-X)_n angegebene Bedeutung hat, und G die Formel II hat, in der Z¹ und Z² -COO-, -OCO-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeuten.

[0086] Eine kleinere Gruppe bevorzugter mesogener Gruppen MG der

[0087] Formel II ist unten aufgeführt. Der Einfachheit halber bedeutet Phe in diesen Gruppen 1,4-Phenylen, Phe L bedeutet eine 1,4-Phenylengruppe, die durch mindestens eine Gruppen substituiert ist, wobei L F, Cl, CN, NO₂ oder eine gegebenenfalls fluorierte Alkyl-, Alkoxyoder Alkanoylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen bedeutet, und Cyc bedeutet 1,4-Cyclohexylen.

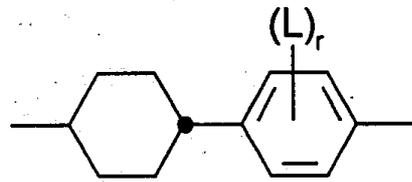
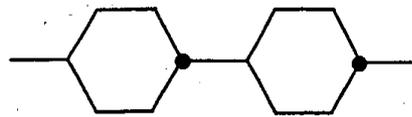
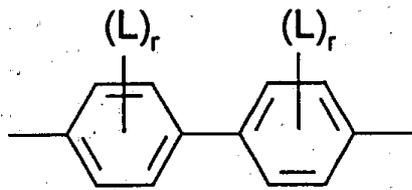
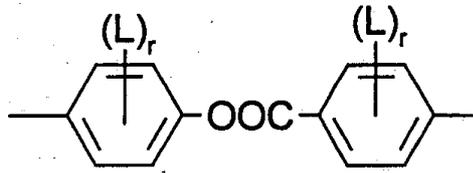
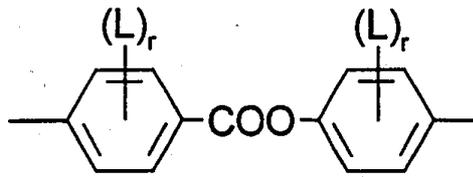
-Phe-Z ¹ -Phe-	II-1
-Phe-Z ¹ -Cyc-	II-2
-PheL-Z ¹ -Phe-	II-3
-PheL-Z ¹ -Cyc-	II-4
-Phe-Z ¹ -PheL-	II-5
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Phe-	II-6
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -Cyc-	II-7
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ² -PheL-	II-8
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ² -PheL-	II-9
-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Phe-	II-10
-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ² -Cyc-	II-11
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ² -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

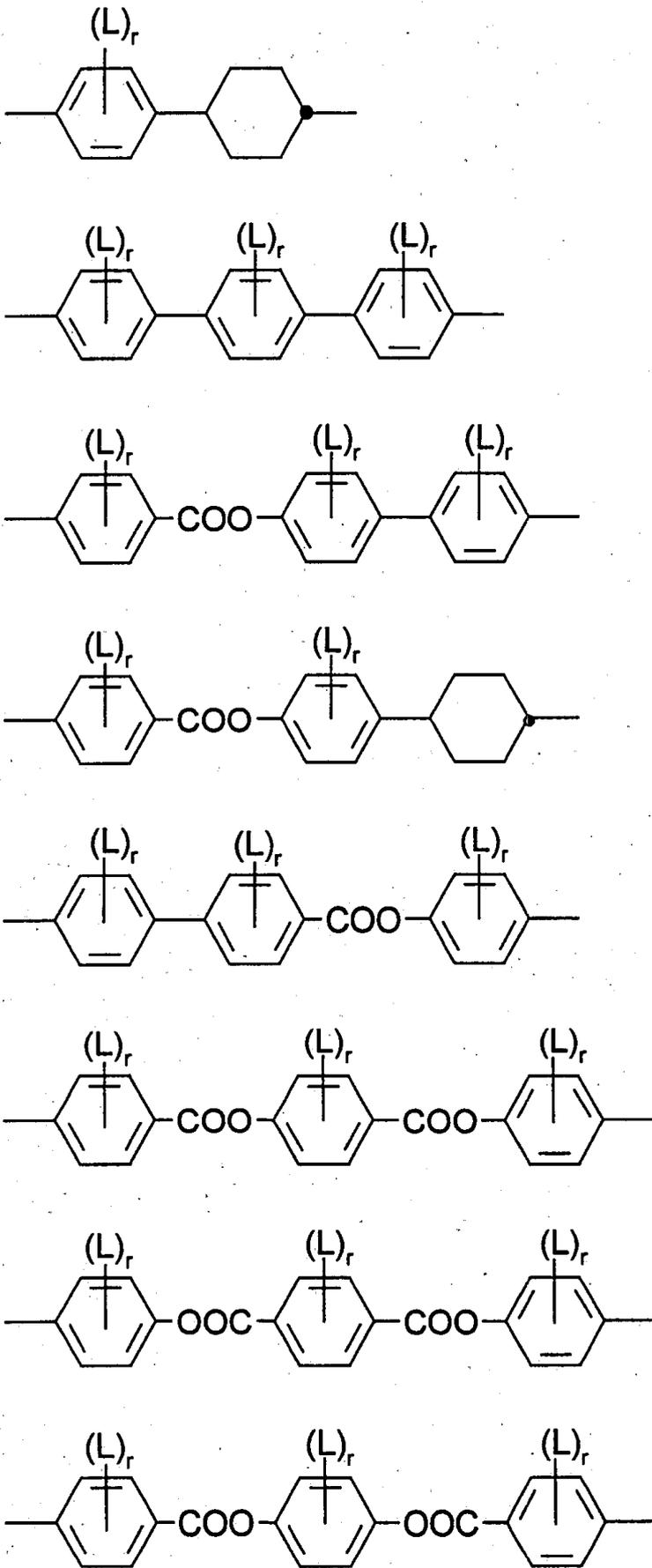
[0088] In diesen bevorzugten Gruppen haben Z¹ und Z² die in der oben beschriebenen Formel I angegebene Bedeutung. Vorzugsweise bedeuten Z¹ und Z² -O-, =COO-, -OCO-, -CO-, -O-SO₂-, -SO₂-O-, -CH₂CH₂- oder eine Einfachbindung.

[0089] PheL bedeutet in diesen bevorzugten Formeln ganz bevorzugt 1,4-Phenylen, das durch L in der 2- oder 3-Position einfach oder in der 2- und 3-Position oder in der 3- und 5-Position zweifach substituiert ist, wobei L jeweils unabhängig eine der oben angegebenen Bedeutungen hat.

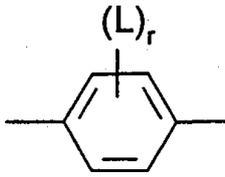
[0090] L bedeutet vorzugsweise F, Cl, CN, NO₂, CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, COC₂H₅, CF₃, OCF₃, OCHF₂, OC₂F₅, insbesondere F, Cl, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ und OCF₃, am meisten bevorzugt F, CH₃, OCH₃ und COCH₃.

[0091] MG hat in Formel I besonders bevorzugt eine der folgenden Bedeutungen

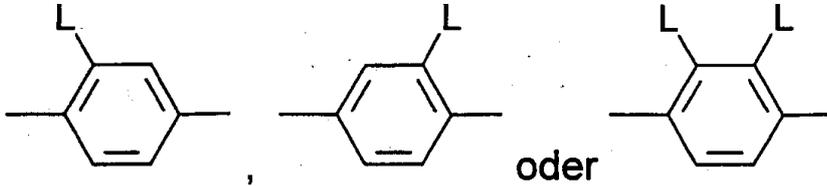




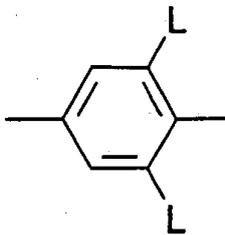
in denen L die oben angegebene Bedeutung hat und r 0, 1 oder 2 darstellt.
 [0092] Die Gruppe



in diesen bevorzugten Formeln stellt ganz bevorzugt



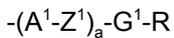
dar, weiterhin



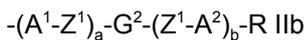
, wobei L jeweils unabhängig eine der oben angegebenen Bedeutungen hat.

[0093] R bedeutet in diesen bevorzugten Verbindungen besonders bevorzugt CN, F, Cl, OCF₃ oder eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder hat eine der für P-(Sp-X)_n angegebenen Bedeutungen.

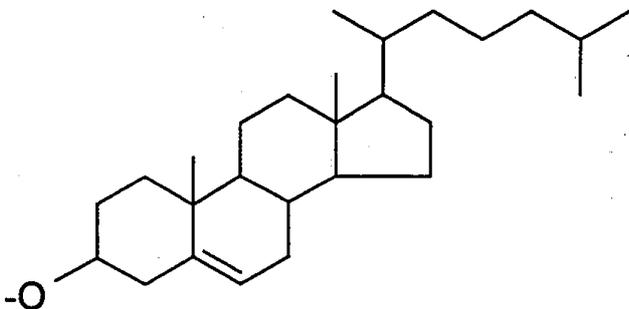
[0094] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel I chirale Verbindungen, die eine Gruppe MG mit mindestens einem Chiralitätszentrum enthalten. In diesen Verbindungen ist MG-R vorzugsweise nach der Formel IIa oder IIb ausgewählt:



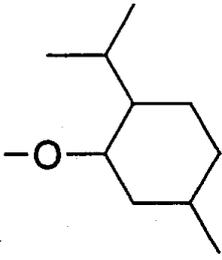
IIa



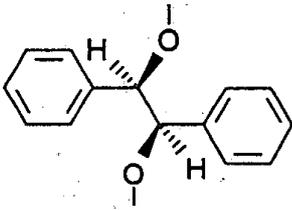
in denen A¹, A² und Z¹ die in Formel II angegebene Bedeutung haben, R eine der in Formel I angegebenen Bedeutungen hat, wobei R in Formel IIa H bedeutet, a und b stellen unabhängig voneinander 0 1 oder 2 dar, -G¹-R in Formel IIa eine chirale Endgruppe, wie z. B. eine Cholesterylgruppe bedeutet,



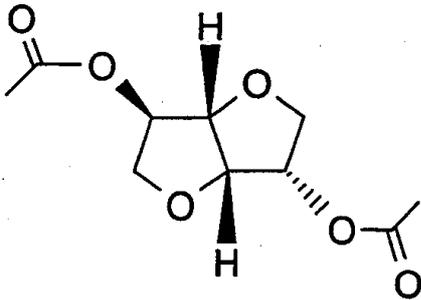
einen Terpenoidrest, wie z. B. in WO 96/17901 offenbart, besonders bevorzugt eine Menthylgruppe,



oder ein terminales chirales Zuckerderivat enthaltend einen mono- oder dicyclischen Rest mit Pyranose- oder Furanoseringen wie z. B. eine Endgruppe, die sich von den chiralen Zuckern oder Zuckerderivaten ableitet, wie sie z. B. in der internationalen Anmeldung WO 95/16007 offenbart werden, und G^2 in Formel IIb eine bivalente chirale Gruppe bedeutet, wie z. B. eine (S,S)- oder (R,R)-Hydrobenzoingruppe



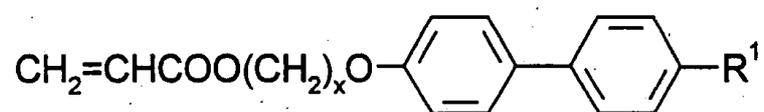
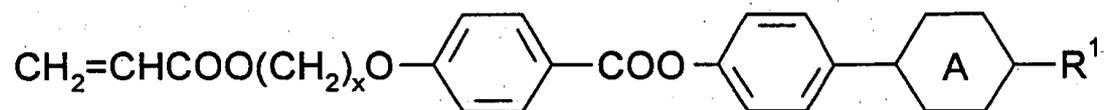
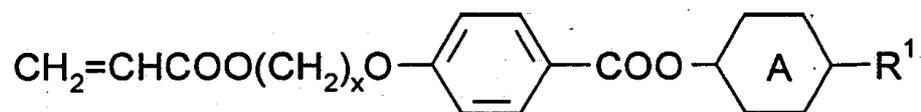
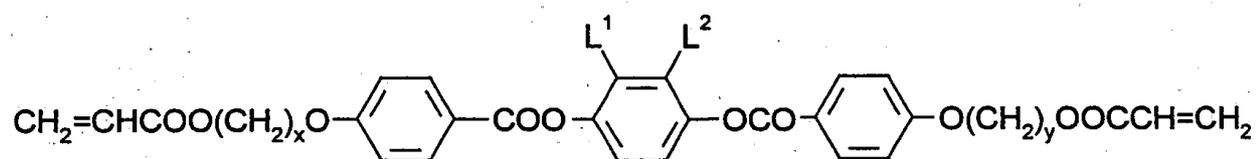
oder einen bivalenten chiralen Zucker, ein bivalentes Zuckerderivat oder einen anderen bivalenten chiralen Rest, wie z. B. in der internationalen Anmeldung WO 95/16007 offenbart, besonders bevorzugt eine Gruppe, die auf 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-sorbitol basiert:

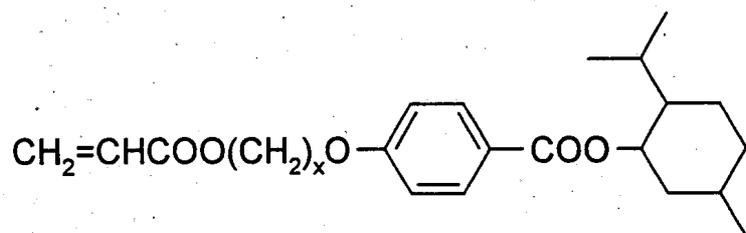
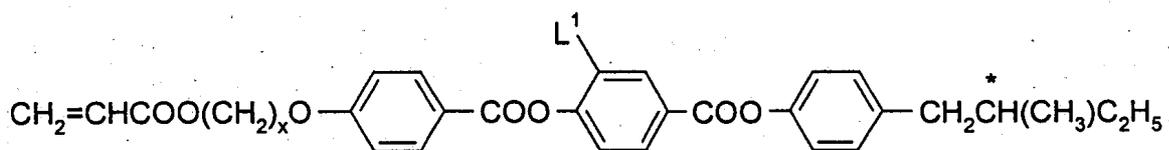
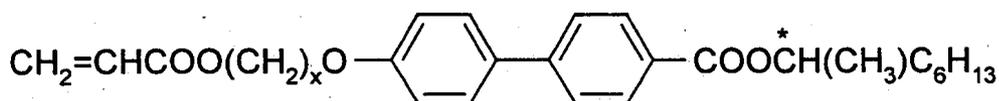
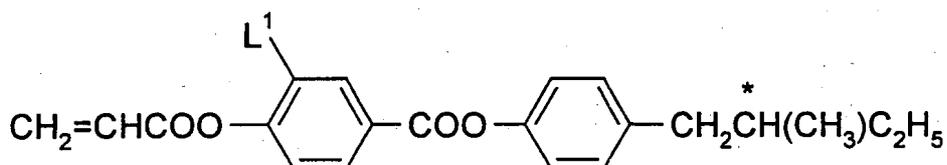
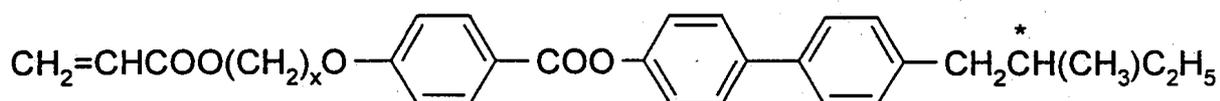
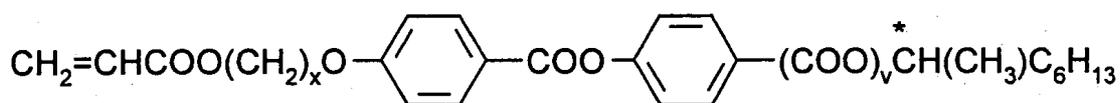
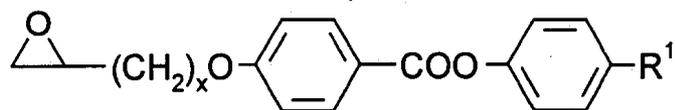
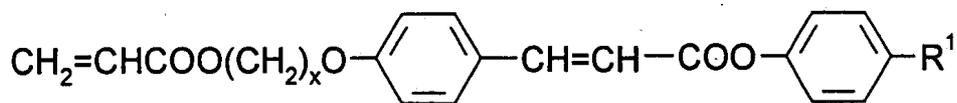
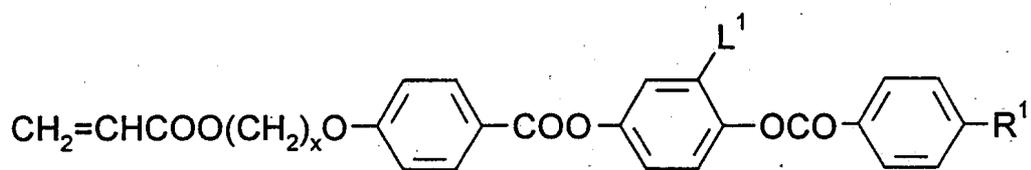


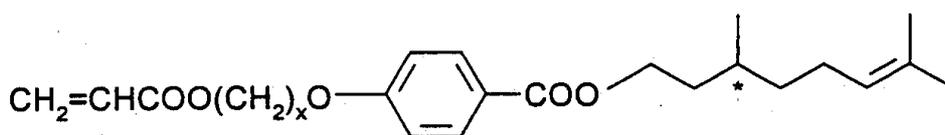
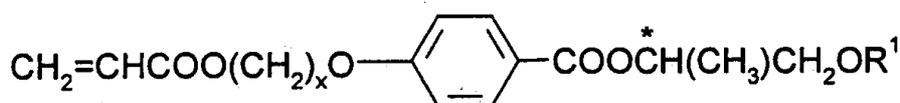
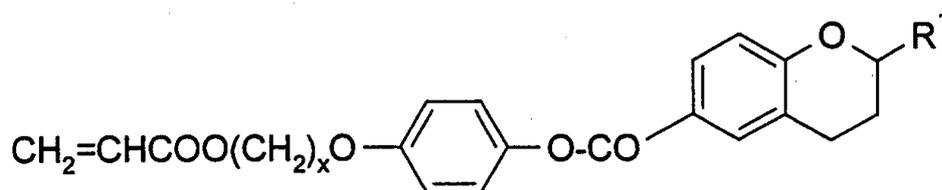
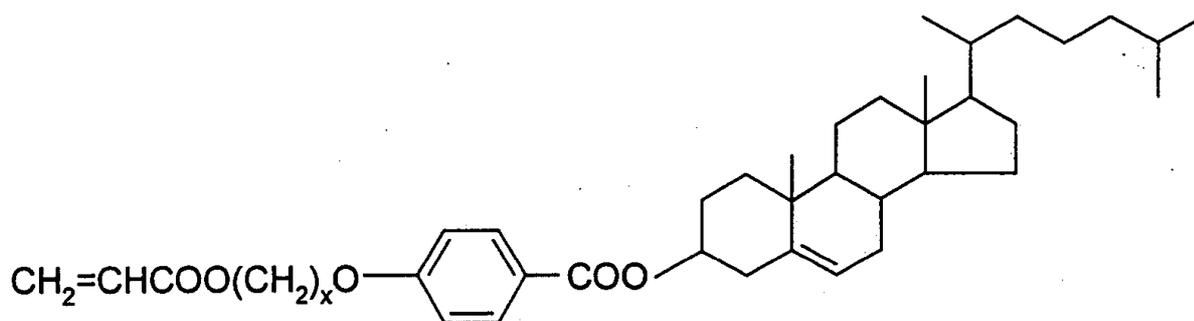
Ist G^2 eine Gruppe, die auf 1,4 : 3,6-Dianhydro-D-sorbitol basiert wie oben dargelegt, dann bedeutet Z^1 vorzugsweise $-\text{CH}=\text{CH}-$.

[0095] Typische Beispiele für polymerisierbare mesogene Verbindungen der Formel I finden sich in WO 93/22397; EP 0 261 712; DE 195 04 224; DE 44 08 171 oder DE 44 05 316. Die in diesen Schriften offenbarten Verbindungen sind jedoch ausschließlich als Beispiele zu betrachten, die den Umfang dieser Erfindung nicht einschränken.

[0096] Typische Beispiele polymerisierbarer mesogener Verbindungen wie solcher der Formel I sind außerdem 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:







[0097] In diesen Verbindungen stellen x und y jeweils unabhängig 1 bis 12 dar, A bedeutet eine 1,4-Phenyl- oder 1,4-Cyclohexylengruppe, R¹ bedeutet Halogen, Cyan oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen und L¹ und L² bedeuten jeweils unabhängig H, F, Cl, CN oder eine gegebenenfalls halogenierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen.

[0098] Die chromophore Gruppe CG in Formel I* ist vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Formel



III

in der

A¹ und Z¹ jeweils unabhängig die in Formel II angegebene Bedeutung haben,
c und d 0, 1 oder 2 darstellen,

Ch ein Chromophor oder ein fluoreszierendes Chromophor bedeutet, das zusätzlich chiral und/oder mesogen sein kann.

[0099] Unter den Verbindungen der Formel I* sind diejenigen besonders bevorzugt, in denen R N, Alkyl oder Alkoxy bedeutet oder die für P-(Sp-X)_n angegebene Bedeutung hat, X -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -SO₂-O-, -O-SO₂- oder eine Einfachbindung bedeutet und CG die Formel III hat, in der Z¹ -O-, -COO-, -OCO-, -CO-, -SO₂-O-, -O-SO₂- oder eine Einfachbindung bedeutet.

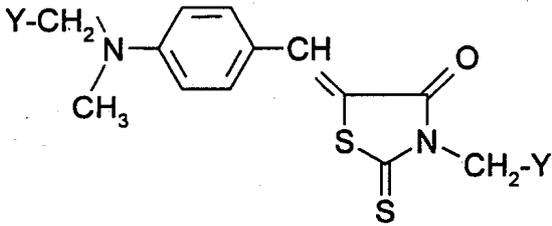
[0100] Eine kleinere Gruppe bevorzugter chromophorer Gruppen CG der Formel III ist unten aufgeführt. In diesen Gruppen haben Phe, Phe L und Cyc die in Formeln II-1 bis II-16 oben angegebene Bedeutung. Die folgende Liste umfasst die bevorzugten Formeln III-1 bis III-32 sowie deren entsprechende Spiegelbilder.

-Ch-Z ¹ -Phe-	III-t
-Ch-Z ¹ -Cyc-	III-2
-Ch-Z ¹ -PheL-	III-3
-Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	III-4
-Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -PheL-	III-5
-Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-	III-6
-Ch-Z ¹ -PheL-Z ¹ -PheL-	III-7
-Ch-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Cyc	III-8
-Ch-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc	III-9
-Ch-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-	III-10
-Ch-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -PheL-	III-11
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-	III-12
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Cyc-	III-13
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL	III-14
-PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-15
-Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-	III-16
-Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Cyc-	III-17
-Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-18
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-19
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-20
-PheL-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL	III-21
-Phe-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-22
-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-	III-23
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	III-24
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-	III-25
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -PheL-	III-26
-Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -PheL-Z ¹ -PheL-	III-27
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	III-28
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -PheL	III-29
-	
-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-	III-30
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-	III-31
-Phe-Z ¹ -PheL-Z ¹ -Ch-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-	III-32

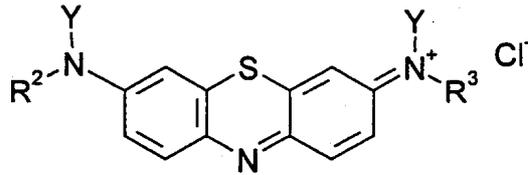
[0101] In diesen bevorzugten Formeln haben Z¹, PheL und L die bevorzugten Bedeutungen wie für die Formeln II-1 bis II-16 oben beschrieben. R hat in den bevorzugten Verbindungen die oben angegebenen bevorzugten Bedeutungen.

[0102] Als chromophore Gruppe Ch lässt sich im Prinzip jede chromophore Gruppe verwenden, die dem Fachmann bekannt ist. Es folgt eine Liste typischer Beispiele für chromophore Gruppen Ch der Formel III. Diese Liste soll die vorliegende Erfindung jedoch nur erklären und ihren Umfang in keiner Weise einschränken.

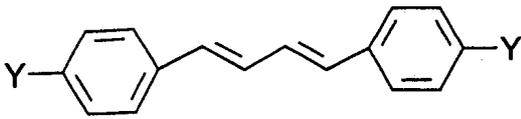
[0103] Y bedeutet in diesen Formeln eine Einfachbindung.



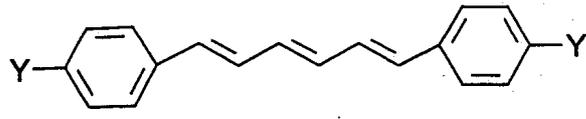
5-(p-Dimethylaminobenzyliden)-
rhodanin



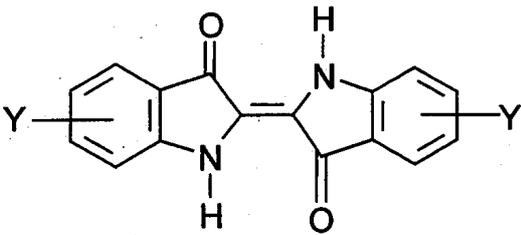
Thioninderivate, in denen R², R³
und R⁴ H oder C₁₋₁₂-Alkyl bedeuten,



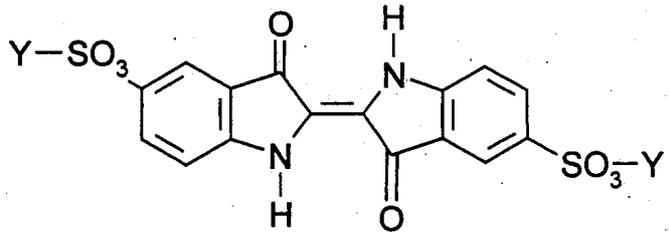
1,4-Diphenyl-1,3-butadien (DPB),



1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien (DPH),

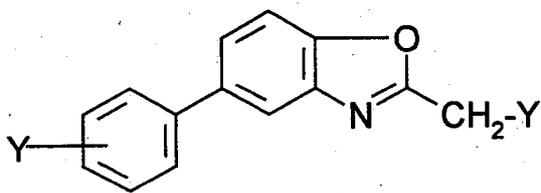


Indigotin oder

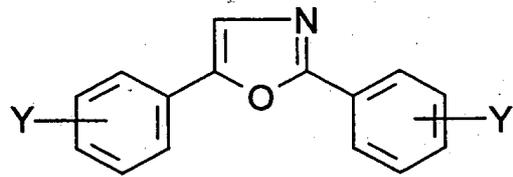


Indigocarmin

und deren Substitutionsprodukte,
Oxazolderivate, wie z. B.

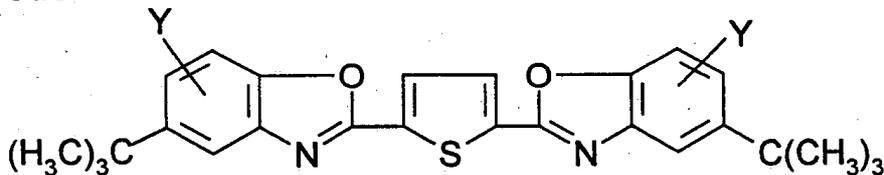


2-Methyl-5-phenylbenzoxazol

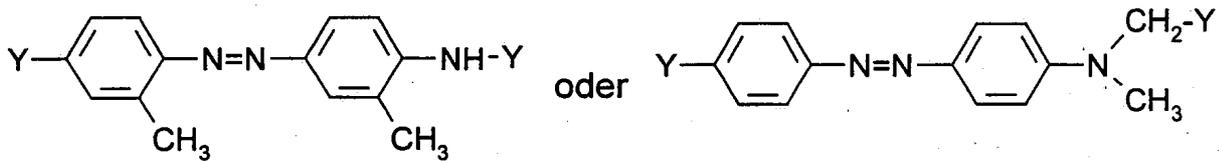


2,5-Diphenyloxazol (PPO)

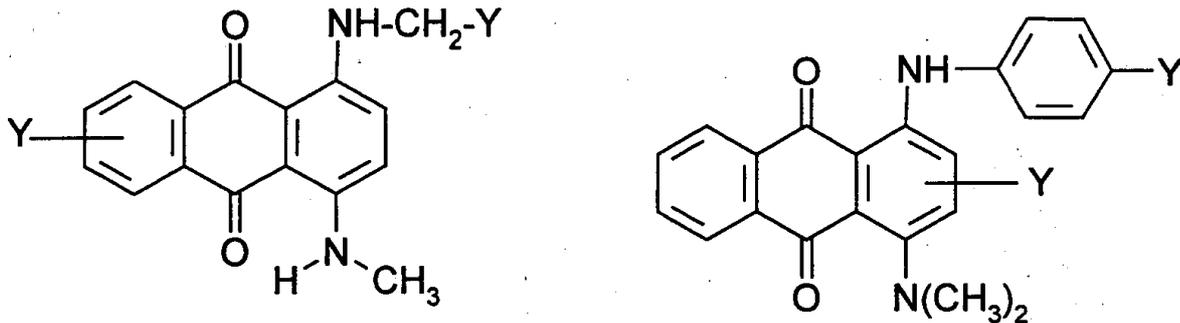
oder



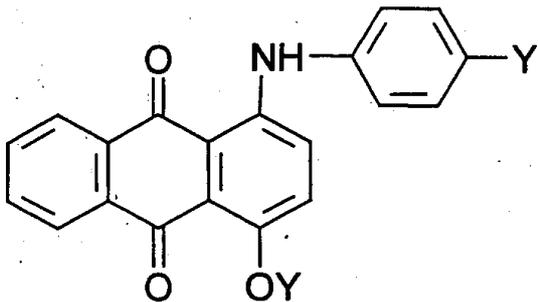
2,5-Bis-(5'-tert.-butyl-2-benzoxazolyl)thiophen (BBOT),
Azofarbstoffe, wie



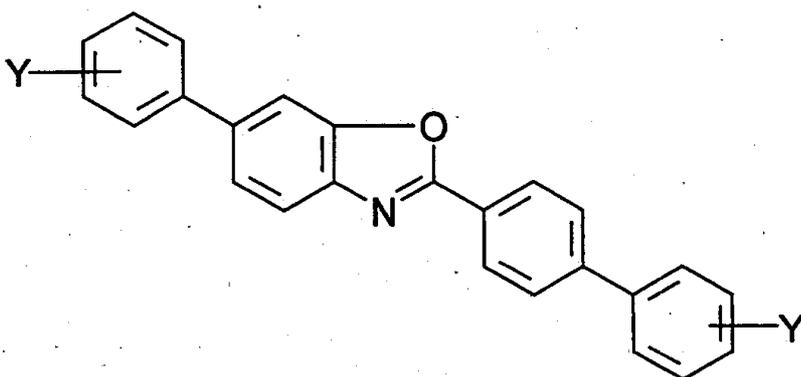
oder Anthrachinonderivate, wie



oder



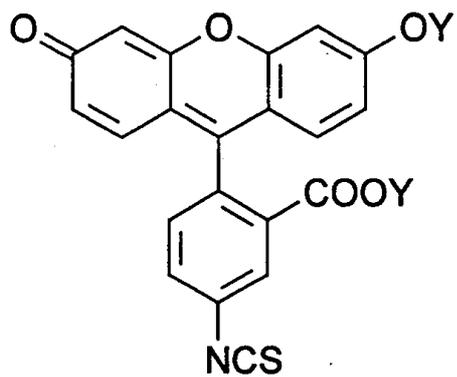
oder



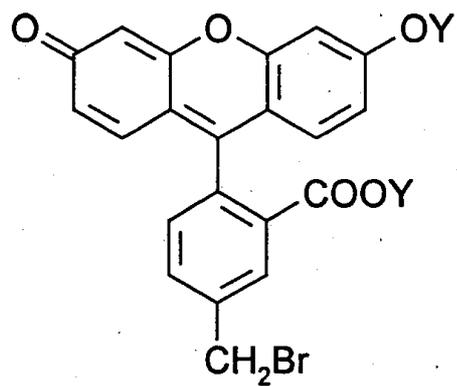
2-(4-Biphenyl)-6-phenylbenzoxazol
(PBBO)

[0104] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I*, in denen CG eine fluoreszierende chromophore Gruppe bedeutet. Bei Verwendung eines chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials enthaltend Verbindungen der Formel I*, die eine solche fluoreszierende chromophore Gruppe tragen, lassen sich Pigmentflocken erhalten, die besonders eindrucksvolle Farbeffekte zeigen.

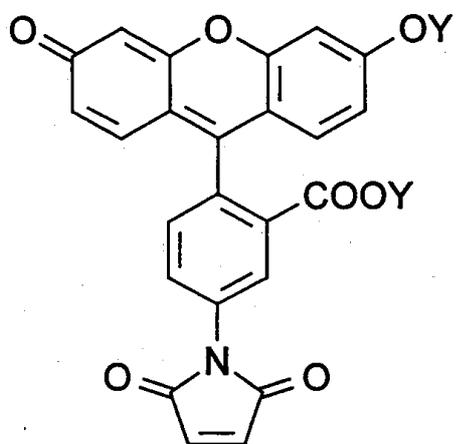
[0105] Typische Beispiele fluoreszierender chromophorer Gruppen Ch in Formel III sind der folgenden Liste zu entnehmen, die jedoch den Umfang der vorliegenden Erfindung nur erläutern soll, ohne ihn einzuschränken. Fluoresceinderivate, wie z. B.



Fluorescein-5-isothiocyanat
oder

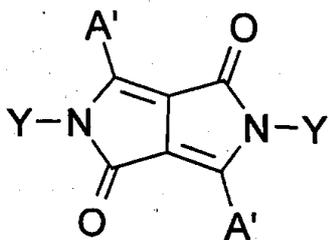


5-(Brommethyl)fluorescein

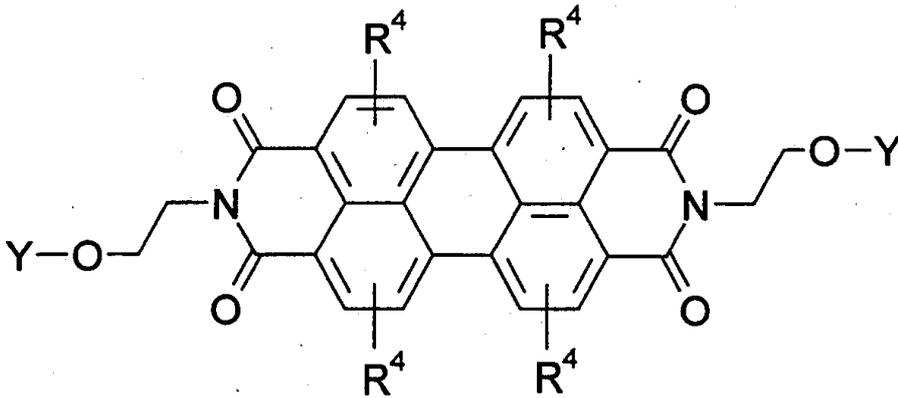


Fluorescein-5-maleimid,

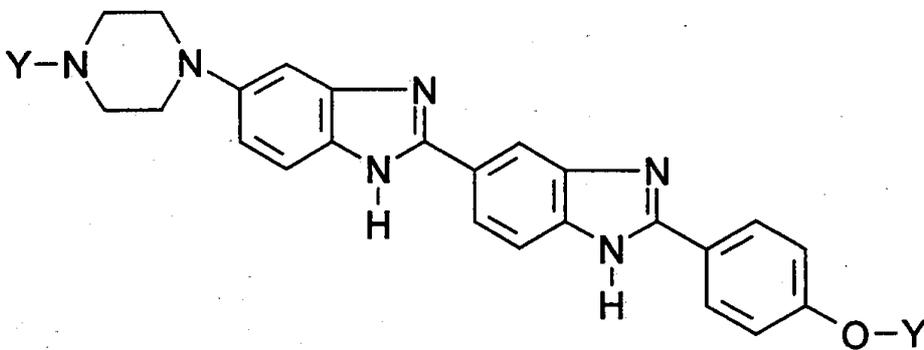
Derivate des 2,5-Dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dions (DPPD),



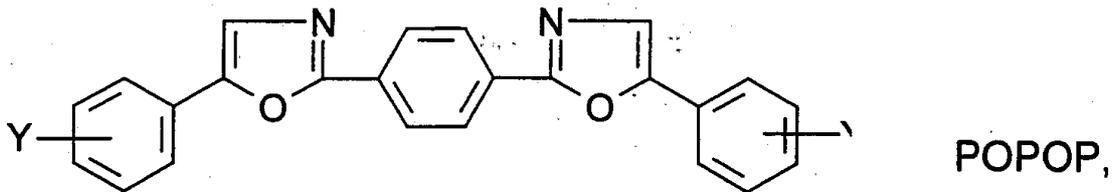
in dem A' die in Formel IIIA angegebene Bedeutung hat,
Perylenderivate, wie



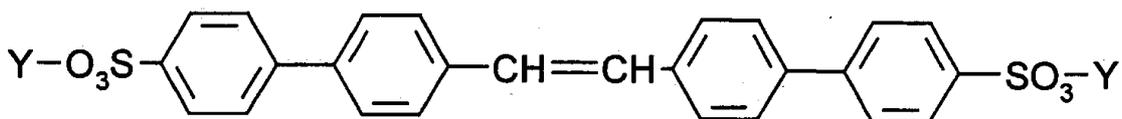
substituiertes 2,9-Di(2-hydroxyethyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]diisochinolin-1,3,8,10-tetron, in dem R⁴ eine der Bedeutungen der Formel IIIB hat, Benzimidazolderivate, wie



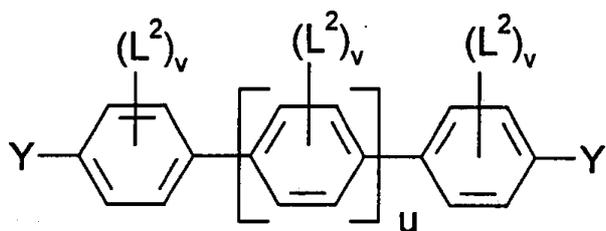
ein Derivat des 2'-(4-Oxy-phenyl)-5-(piperazin-1-yl)-1H,1'H-[2,5']bibenzo-imidazols, das als Hoechst 33342 (Kodak) in Handel erhältlich ist, Benzoxazole, wie z. B.



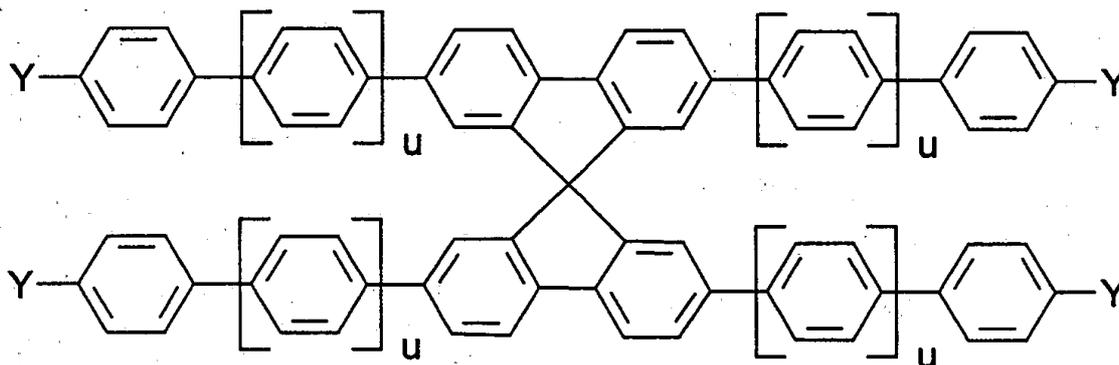
Stilbene, wie



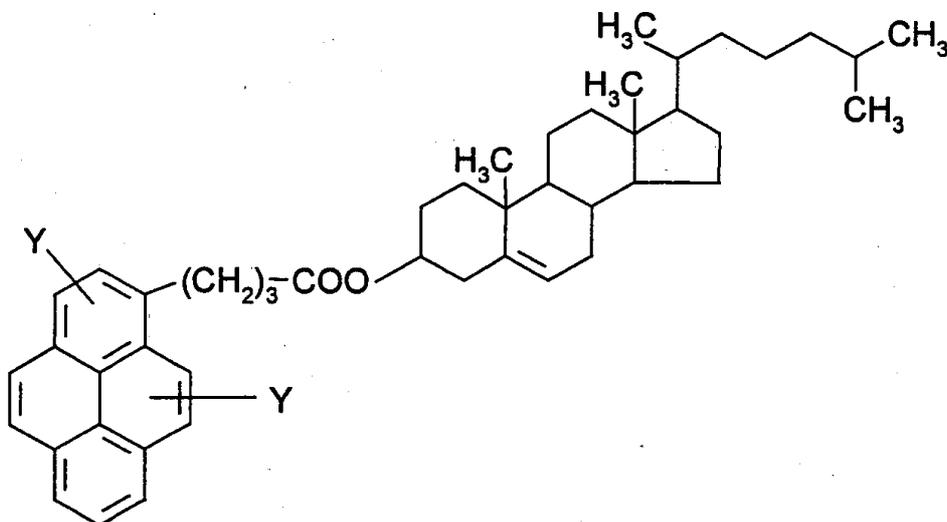
4,4'-Bis-(p-sulfophenyl)stilben,
Polyphenylenderivate



in denen u 2 bis 4 darstellt, L^2 H oder C_{1-8} -Alkyl oder -Alkoxy bedeutet und v 1 bis 4 darstellt, und deren Spiroanaloga, wie



in denen ein oder mehrere Phenylenringe durch L^2 wie oben definiert ein- oder mehrfach substituiert sein können und u die oben angegebene Bedeutung hat, oder Farbstoffe, die Cholesterylgruppen enthalten, wie z. B.



Cholesteryl-1-pyrendecanoat.

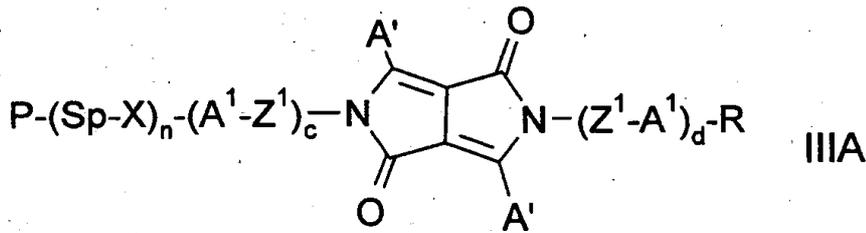
[0106]

Cholesteryl-1-pyrendecanoat.

[0107] Die vor- und nachstehend offenbarten polymerisierbaren mesogenen Verbindungen der Formel I und I* lassen sich nach Verfahren herstellen, die an sich bekannt und in den oben genannten Schriften und beispielsweise in Standardwerken der organischen Chemie, wie z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart beschrieben sind.

[0108] Weitere Herstellungsverfahren, insbesondere zur Herstellung von Verbindungen der Formel I*, sind den Beispielen zu entnehmen.

[0109] Eine bevorzugte Gruppe polymerisierbarer Verbindungen der Formel I* enthaltend fluoreszierende Farbstoffe sind Pyrrolopyrrolidone der folgenden Formel



in der

P, Sp, X, n und R die Bedeutung der Formel I haben,

A¹, Z¹, c und d die Bedeutung der Formel III haben und

A' Phenyl, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, Cyclohexyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, Cyclohexenyl oder Naphthalin-2-yl bedeutet, wobei alle diese Gruppen jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können mit Halogen-, Cyan- 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.

[0110] Die Pyrrolopyrroldionfarbstoffe weisen eine brillante Farbe und akzeptable Löslichkeit auf und haben einen geringen Einfluss auf die Gasübergangstemperatur des Polymers. Erfindungsgemäße, aus einem erfindungsgemäßen chiralen polymerisierbaren mesogenen Material enthaltend solche Farbstoffe erhaltene Pigmentflocken zeigen besonders brillante Farbeffekte.

[0111] Besonders bevorzugt sind difunktionelle polymerisierbare Verbindungen der Formel IIIA, d.h. in der R P-(Sp-X)_n- bedeutet.

[0112] Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIIA, in der A' Phenyl bedeutet, bei dem eine oder 2 CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, das unsubstituiert oder in einer bis vier, vorzugsweise einer, zwei oder drei Positionen durch F, Cl, CN, OCF₃ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen substituiert ist.

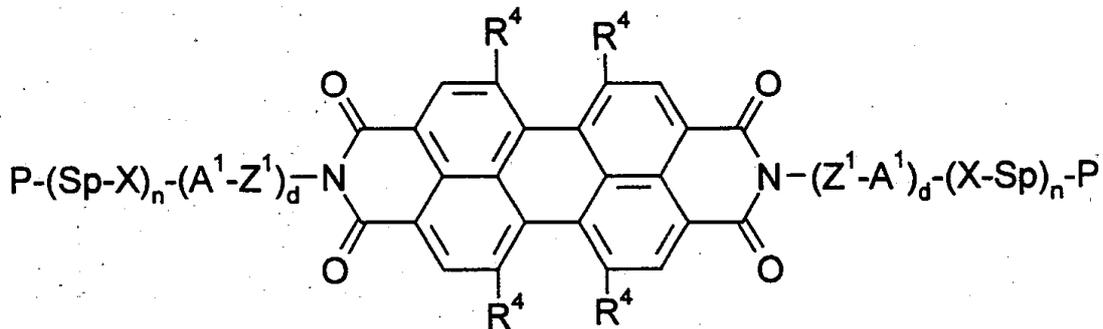
[0113] Besonders bevorzugt bedeutet A' Phenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl oder 4-Methyl-, 4-Fluor-, 4-Chloroder 4-Cyanphenyl.

[0114] Die Verbindungen der Formel IIIA lassen sich nach bekannten Verfahren aus Vorprodukten (A) und (B) nach Reaktionsschema 1 herstellen, in dem A', A¹, Z¹ und c die Bedeutungen der Formel IIIA haben und R' R oder P-(Sp-X)_n- bedeutet. Einige spezifische Herstellungsverfahren sind den Beispielen zu entnehmen.

R^4 -(O-Phe) e - R_5 - bedeutet, wobei R_5 H, F, Cl, CN, NO_2 , gegebenenfalls halogeniertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 12 C-Atomen und Phe 1,4-Phenylen bedeutet und e 0 oder 1 darstellt.

[0117] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIIB, in der R^4 H bedeutet.

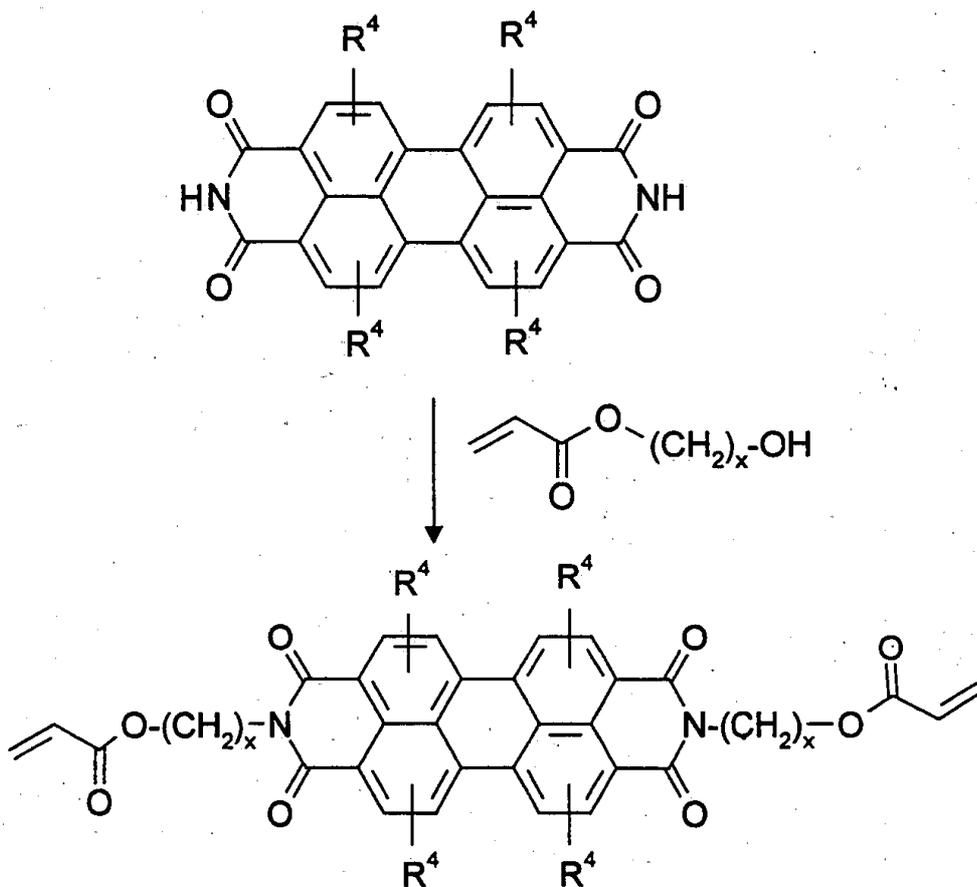
[0118] Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen mit dem folgenden Substitutionsmuster von R^4



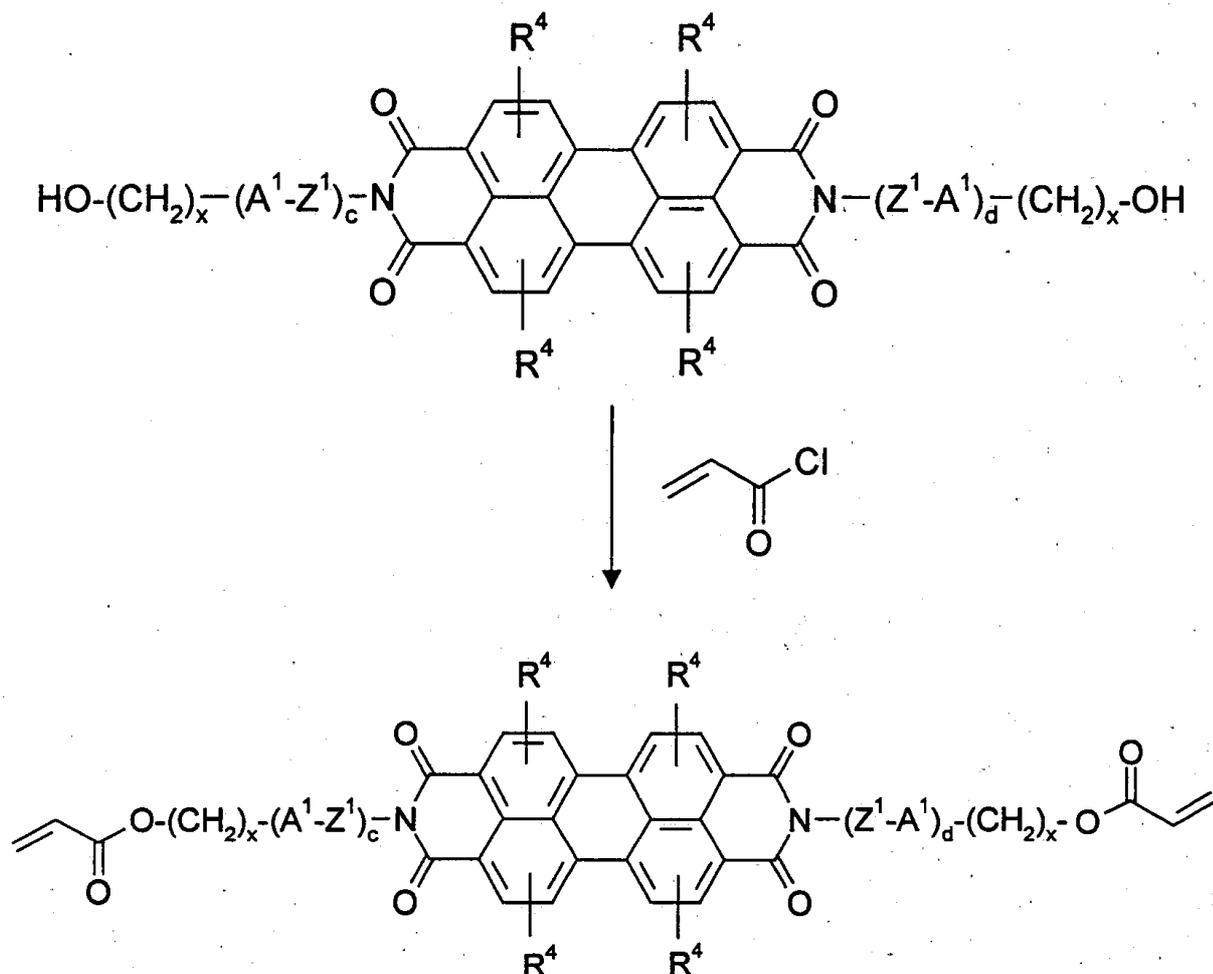
[0119] In diesen Verbindungen bedeutet R^4 vorzugsweise F, Cl, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder O-Phe.

[0120] Die Verbindungen der Formel IIIB können nach bekannten Verfahren nach den folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden, in denen x 1 bis 8 darstellt und Sp, A^1 , Z^1 , c und d und R^4 die Bedeutung der Formel IIIB haben. Einige spezifische Herstellungsverfahren sind den Beispielen zu entnehmen.

Schema 2



Schema 3



[0121] Die Verbindungen der Formel IIIA und IIIB sind neu und bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0122] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Pigmentflocken aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material enthaltend die folgenden Komponenten erhältlich

a1) mindestens eine chirale polymerisierbare mesogene Verbindung nach Formel I mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

a2) mindestens eine achirale polymerisierbare mesogene Verbindung nach Formel I mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen,

b1) mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung nach Formel I* mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

c) einen Fotoinitiator und

d) gegebenenfalls eine nicht mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen.

[0123] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegende Erfindung enthält das Gemisch des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials

a1) mindestens eine chirale polymerisierbare mesogene Verbindung nach Formel I mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

a3) mindestens zwei achirale polymerisierbare mesogene Verbindungen nach Formel I mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe,

b2) mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung nach Formel I* mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen,

c) einen Fotoinitiator und

d) gegebenenfalls eine nicht mesogene Verbindung mit zwei oder mehr polymerisierbaren funktionellen Gruppen.

[0124] Das Gemisch nach dieser besonders bevorzugten Ausführungsform " enthält vorzugsweise zwei bis sechs, am meisten bevorzugt zwei bis vier verschiedene Mesogene nach Formel I mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe.

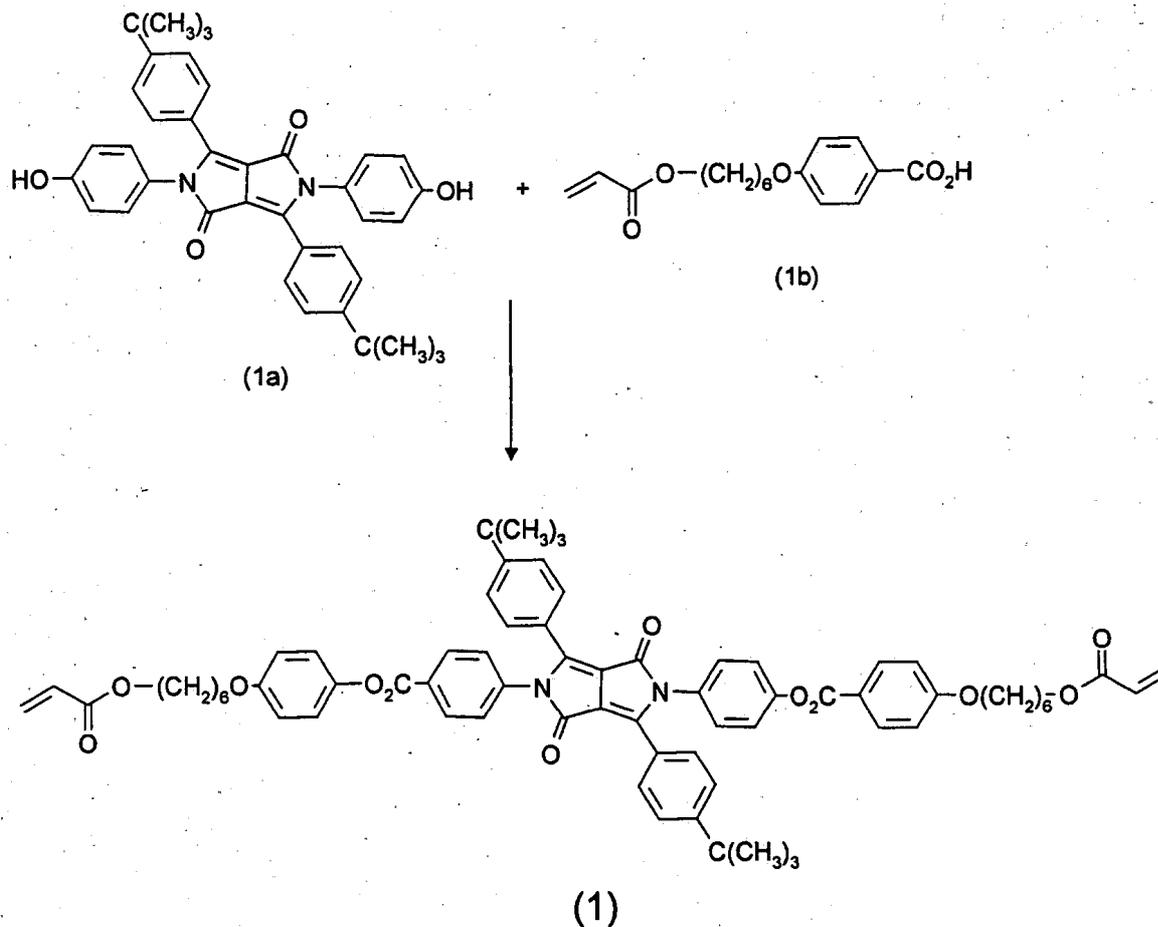
[0125] Vorzugsweise enthält das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens eine polymerisierbare Verbindung der Formel I, I*, IIIA oder IIIB nach einer der bevorzugten Definitionen wie oben beschrieben.

[0126] Ein chirales polymerisierbares mesogenes Material wie vor- und nachstehend beschrieben ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0127] Die vollständige Offenlegung aller Anmeldungen, Patente und Druckschriften, die im Vorstehenden und Nachfolgenden genannt werden, ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung aufgenommen.

Beispiel 1

[0128] Verbindung (1) wird wie folgt hergestellt

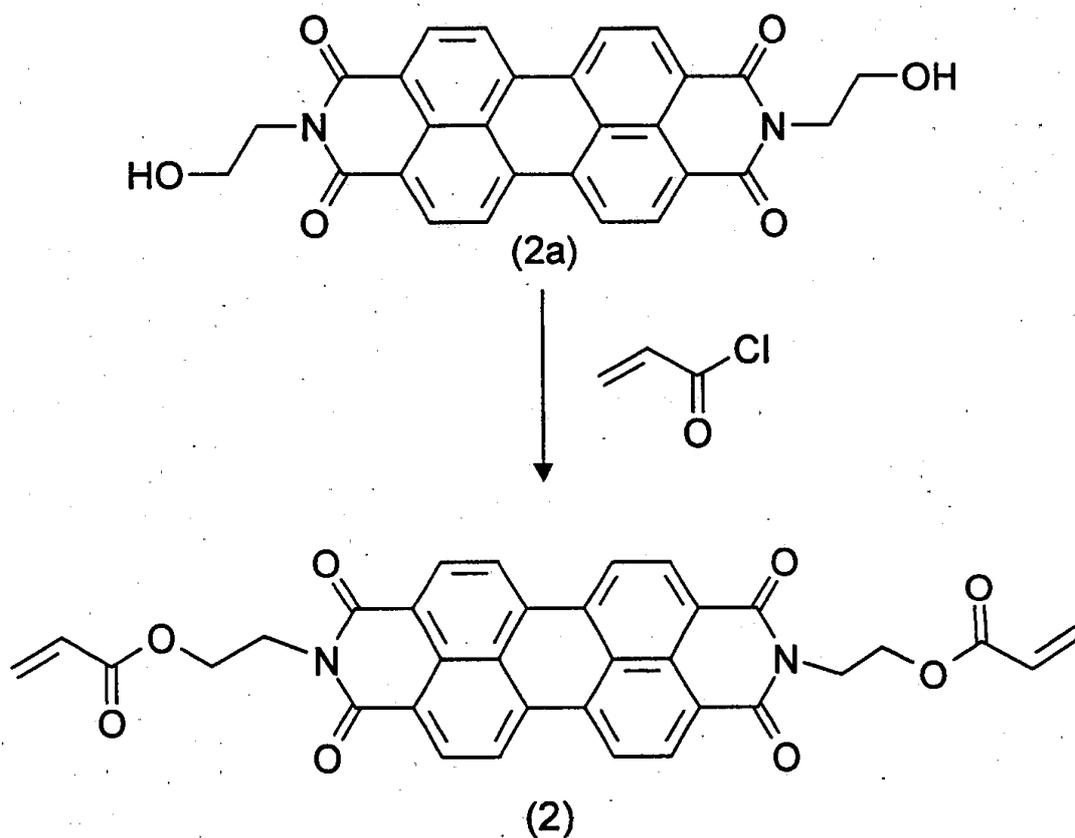


[0129] Die Verbindung wird analog zu einem bekannten Verfahren (Liebigs Ann. 1996, 679) aus dem entsprechenden Diketofuranofuran und 4-Bromanilin hergestellt. Das entstandene Bromderivat wird durch Lithiierung mit BuLi bei -90°C , Borierung mit Bortrimethylat und Oxidation mit N_2O_2 zu (1a) umgewandelt.

[0130] 6,4 g (1a), 5 g (1b) und 0,3 g Dimethylaminopyridin werden in 300 ml Dichlormethan gelöst. Bei 0°C bis 5°C werden 5,4 g Dicyclohexylcarbodiimid in 125 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde aus Toluol/ Aceton 4 : 1 umkristallisiert, was Verbindung (1) in einer Ausbeute von 7,5 g (rot/orange Kristalle) ergab.

Beispiel 2

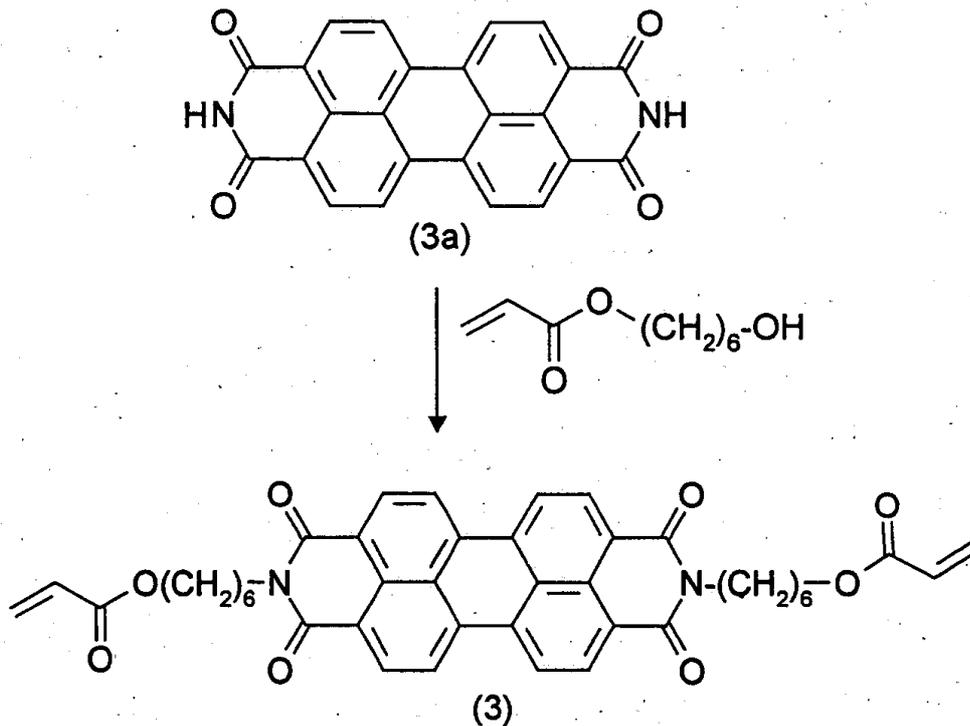
[0131] Verbindung (2) wird wie folgt hergestellt



[0132] Eine Lösung von 2,3 g (2a) (ein Perylen mit der IUPAC-Nomenklatur 2,9-Di(2-hydroxyethyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f]düsöchinolin-1,3,8,10-tetron, im Handel erhältlich von Syntec, Deutschland) in 75 ml Dioxan, die auf 70°C erhitzt wird, wird mit 1,14 g Triethylamin und danach 1 g Acryloylchlorid, jeweils in 5 ml Dioxan, zusammen mit einer kleinen Menge p-Benzichinon zur Hemmung der Polymerisation versetzt. Nach 1-stündigem Erhitzen wird das abgekühlte Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser eingegossen und der Niederschlag aus Toluol umkristallisiert.

Beispiel 3

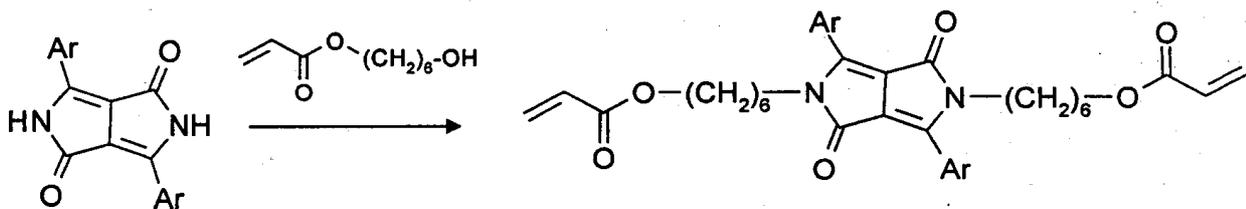
[0133] Verbindung (3) wird wie folgt hergestellt



3,9 g (3a) werden in 300 ml Tetrahydrofuran gelöst. Diese Lösung wurde zu einem Gemisch aus 2,48 g 6-Hydroxyhexylacrylat, 3,54 g Triphenylphosphin und 2,35 g Diazodicarbonsäurediethylester in 50 ml Tetrahydrofuran mit einer kleinen Menge p-Benzochinon zur Hemmung der Polymerisation gegeben. Nach 16-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wurde durch Chromatographie über Silikagel mit Toluol/ Essigester 9 : 1 gereinigt.

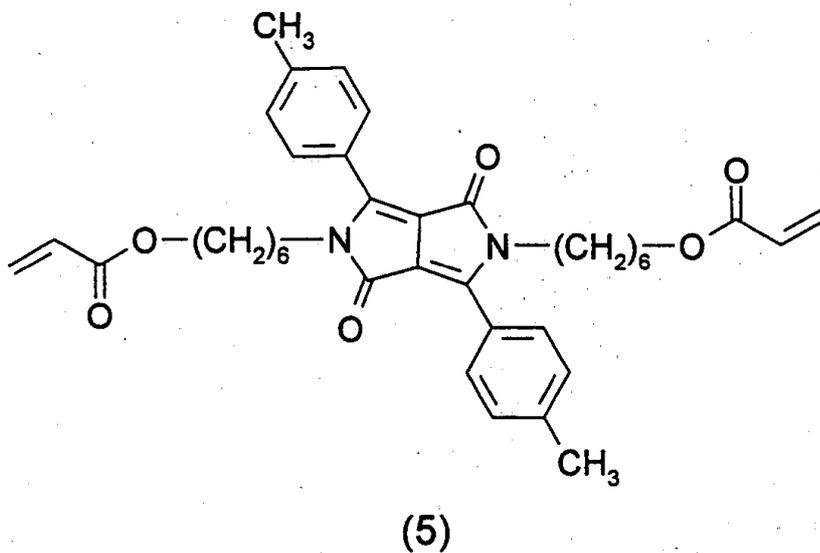
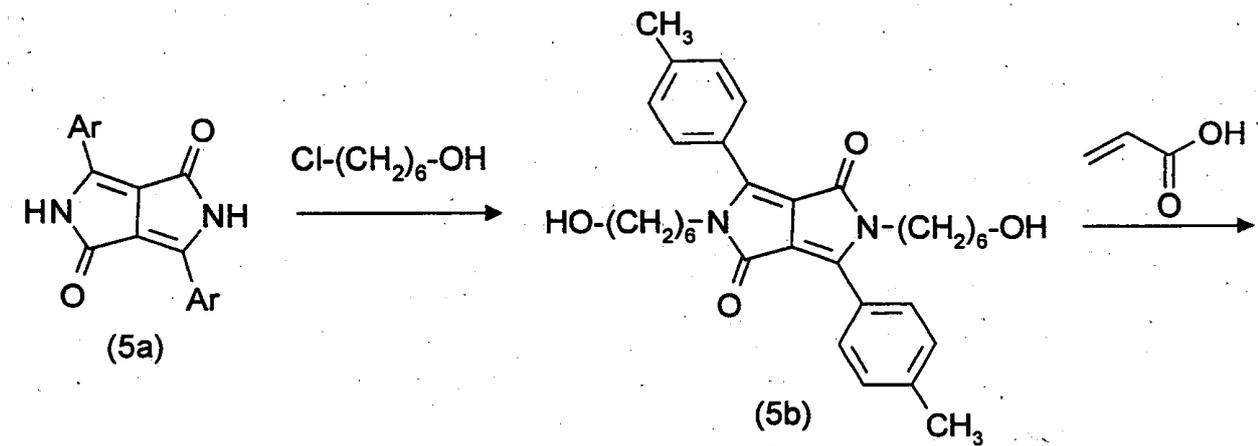
Beispiel 4

[0134] Die folgenden Verbindungen werden in Analogie zu Beispiel 3 hergestellt



in denen Ar Phenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methylphenyl oder 4-t-Butylphenyl bedeutet.

[0135] Beispiel 5 Verbindung (5) wird wie folgt hergestellt

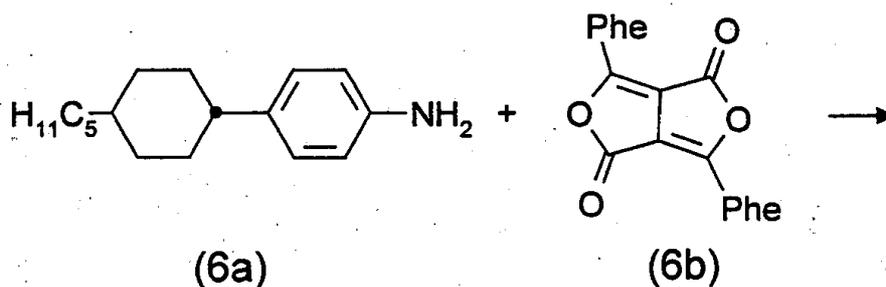


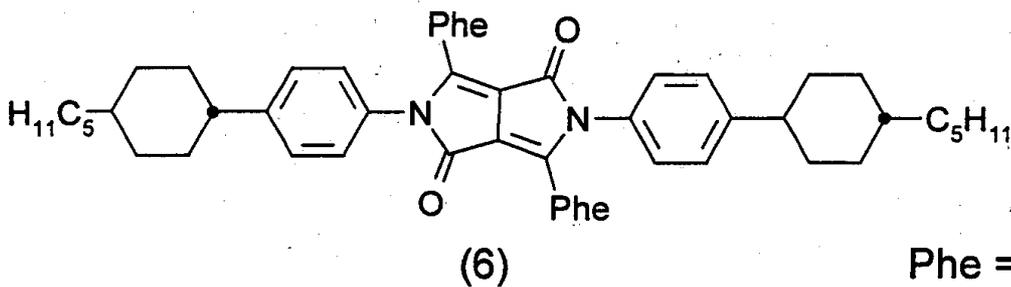
Ein Gemisch aus 6,32 g (5a), 1,19 g Natriummethylat und 40 ml Dimethylformamid wird auf 100°C erhitzt und unter 6-stündigem ständigem Erhitzen auf 100°C werden 3,28 g 6-Chlor-hexanol-1 zugegeben. Das Gemisch wird in 300 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wird aus einem 1,1,2-Trichlorethan/Toluol-Gemisch umkristallisiert und ergibt (5b).

[0136] Das entstandene Bis-hydroxyhexylderivat (5b) wird wie in Beispiel 3 beschrieben oder durch Veresterung mit der Acrylsäure entweder durch Bicyclohexylimid oder Kochen am Wasserabscheider unter Verwendung von entweder 1,1,2-Trichlorethan oder Toluol und p-Toluolsulfonsäure in das Acrylat umgewandelt.

Beispiel 6

[0137] Verbindung (6) wird nach Reaktionsschema 1 wie folgt hergestellt



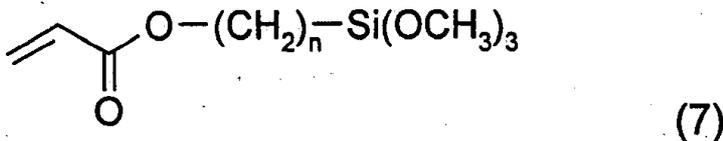


2 g des Dilactons (6b), 8,45 g des Anilins (6a) und 3,7 g Dicyclohexylcarbodümid in 250 ml werden 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Harnstoff wird abfiltriert und der nach Verdampfen erhaltene Rückstand durch Chromatographie über Silikagel mit Chloroform gereinigt. Die reinsten Fraktionen werden aus Toluol/Essigester umkristallisiert und ergeben orange Kristalle.

Beispiel 7

(Modifikation der Glimmeroberfläche durch Netzmittel)

[0138] Eine 95% Ethanol/5% Wasser-Lösung wird mit Essigsäure auf pH 4,5–5,5 eingestellt. Das benetzende Silan (7) wird unter Rühren zu einer Endkonzentration von 2% zugegeben. Nach einigen Minuten wird der Glimmer zur Lösung gegeben und 3 Minuten gerührt. Die Teilchen werden abfiltriert, zweimal kurz mit Ethanol gewaschen und danach 10 Minuten bei 110°C gehärtet:



Beispiel 8

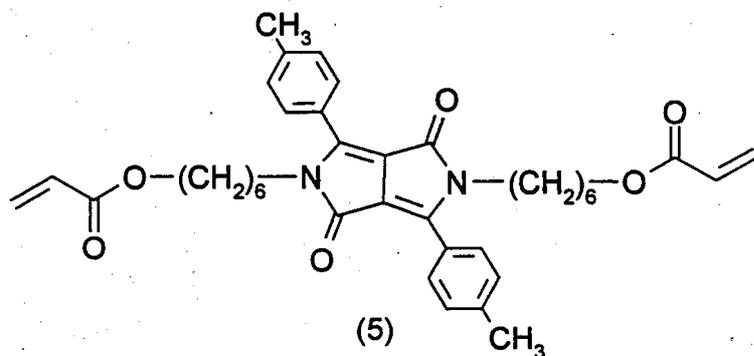
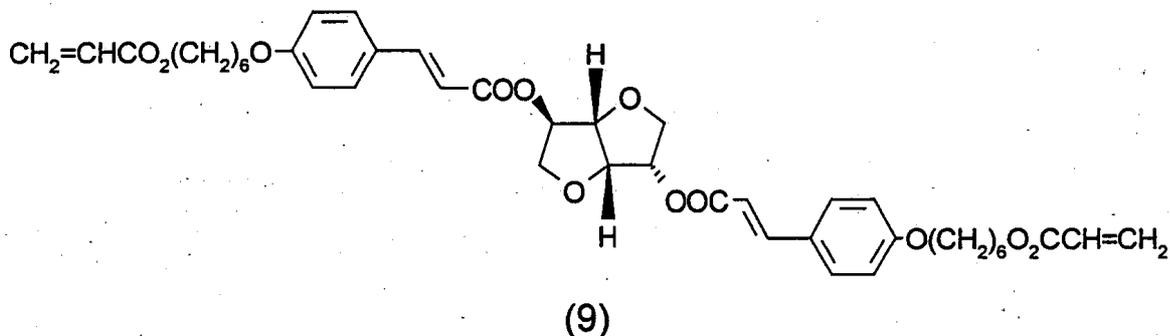
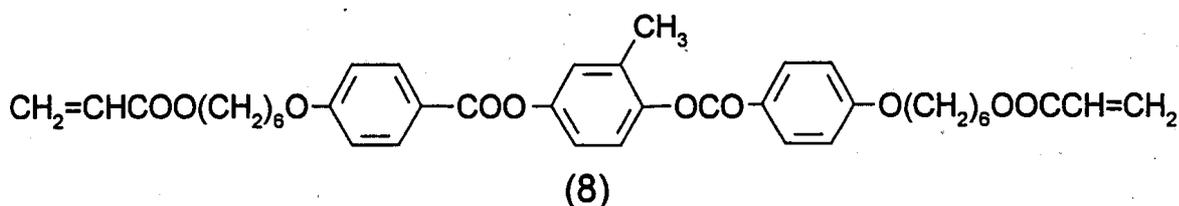
(Vorbereiten des Glimmers für die Orientierung durch Reiben).

[0139] Die mit dem coreaktiven Acrylat (7) beschichtete Oberfläche des Glimmers wird ausgerichtet, indem man sie zwischen zwei gegenläufigen nylonüberzogenen Walzen hindurchführt (Nylon YO/10N von Yoshikawa).

Beispiel 9

[0140] Ein polymerisierbares flüssigkristallines Gemisch enthaltend die folgenden Verbindungen wird formuliert

Verbindung (8)	91,5%
Verbindung (9)	6,0%
Verbindung (5)	0,5%
Darocure 1173	20%



[0141] Verbindung (8) kann in Analogie zu dem in WO 93/22397 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Synthese der Verbindung (9) ist in der nicht vorveröffentlichten EP 96110577.2 beschrieben. Die Synthese der Verbindung (5) ist in Beispiel 5 beschrieben. Darocure ist ein im Handel erhältlicher Fotoinitiator von Ciba Geigy.

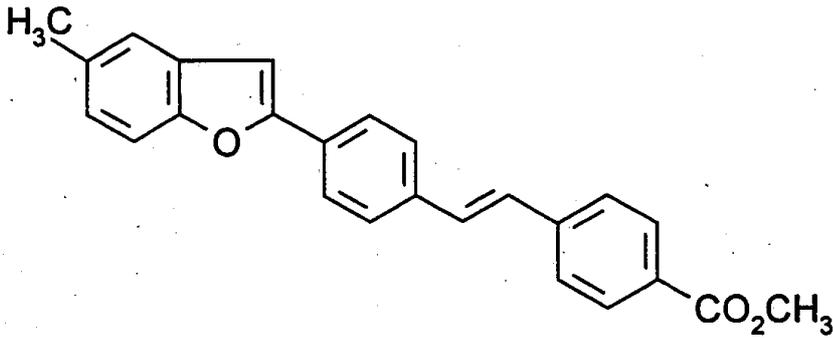
[0142] Glimmerteilchen, die wie in Beispiel 2 beschrieben gerieben wurden, werden zu einem laufenden Band aus verstrecktem Polyethylen transportiert, das mit einer dünnen Schicht des oben beschriebenen Gemisches bedeckt ist. Das Gemisch wird durch Erhitzen zur isotropen Phase und Unterkühlen auf 60°C in seiner flüssig-kristallinen Phase gehalten. Dasselbe Gemisch wird dann in einer dünnen Schicht auf die obere Oberfläche der Glimmerflocken gesprüht.

[0143] Die Schichten werden dann durch fünfminütige Bestrahlung mit einer UV-Lampe (320–520 nm) unter Argonatmosphäre fotopolymerisiert.

[0144] Nach 24 Stunden werden die Glimmerflocken vom Band abgekratzt. Sie zeigen einen schimmernden Perlglanzeffekt, der abhängig vom Blickwinkel von rot zu einem brillanten blaugrünen Effekt variiert, der durch die Fluoreszenz der Verbindung (5) und den durch Verbindung (9) induzierten cholesterischen Reflexeffekt bewirkt wird.

[0145] Die Herstellung der oben beschriebenen Flocken kann mit dem gleichen oder einem anderen erfindungsgemäßen chiralen polymerisierbaren mesogenen Material enthaltend einen anderen Farbstoff zusätzlich zum oder anstelle des fluoreszierenden Farbstoffs, mit oder ohne die obigen chiralen polymerisierbaren Verbindungen oder andere chirale polymerisierbare Verbindungen wiederholt werden.

[0146] Es ist auch möglich, dem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material kleine Mengen nicht polymerisierbaren Farbstoffe zuzusetzen, wie z. B. 0,2 to 2% 9,10-Diphenylanthracen (von Merck), 9,10-Bisphenylethynyl-anthracen (von Aldrich) oder die folgende Verbindung (von Hoechst)



[0147] um die Farbeffekte zu variieren.

[0148] Eine einfache Farbeinstellung der Beschichtung kann man außerdem erreichen, indem man Azofarbstoffe (im Bereich von 0,1% bis 10%) oder andere Farbstoffe wie Indigo wie oben genannt anwendet.

[0149] 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. Pigmentflocken enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, das ein dreidimensionales Netz bildet, wobei das chirale flüssigkristalline Polymermaterial als Trägermaterial dient oder schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pigmentflocken mindestens einen Farbstoff enthalten, der chemisch an das Polymer gebunden ist, wobei mindestens einer der chemisch gebundenen Farbstoffe ein fluoreszierender Farbstoff ist.

2. Pigmentflocken nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen oder mehrere Farbstoffe oder Pigmente enthalten, die nicht chemisch an das chirale flüssigkristalline Polymermaterial gebunden sind.

3. Pigmentflocken nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dicke von 0,1 bis 100 µm und Querabmessungen von 1 bis 1000 µm haben.

4. Pigmentflocken nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, wobei das flüssigkristalline Polymermaterial schichtförmig auf ein Trägermaterial aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentflocken aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material nach einem Verfahren erhältlich sind, das die folgende Schritte umfasst:

- Auftragen einer dünnen Schicht des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf das Trägermaterial,
- Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung.

5. Pigmentflocken nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial Glimmer verwendet wird.

6. Pigmentflocken nach einem der Ansprüche 1 bis 3 enthaltend ein chirales flüssigkristallines Polymermaterial, wobei das flüssigkristalline Polymermaterial als Trägermaterial dient, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmentflocken aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material nach einem Verfahren erhältlich sind, das die folgende Schritte umfasst:

- Auftragen einer dünnen Schicht des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials auf ein Substrat oder zwischen zwei Substraten,
- Orientieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials in der aufgetragenen Schicht in eine gleichförmige Ausrichtung,
- Polymerisieren des chiralen polymerisierbaren mesogenen Materials durch Einwirkung von Hitze oder aktiver Strahlung,

- d) gegebenenfalls Entfernen des Substrats oder, wenn zwei Substrate vorhanden sind, eines oder beider Substrate vom polymerisierten Material,
 e) Vermahlen des Polymerfilms zu kleinen Teilchen mit den gewünschten Abmessungen.

7. Pigmentflocken nach Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens zwei polymerisierbare mesogene Verbindungen enthält, von denen mindestens eine eine chromophore Gruppe enthält.

8. Pigmentflocken nach Anspruch 4, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung mit zwei polymerisierbaren Gruppen enthält.

9. Pigmentflocken nach Anspruch 4, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens eine chirale polymerisierbare mesogene Verbindung und mindestens eine achirale polymerisierbare mesogene Verbindung enthält.

10. Pigmentflocken nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material erhältlich sind, das mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindungen der Formel I*

P-(Sp-X)-CG-R

I*

und gegebenenfalls mindestens eine polymerisierbare mesogene Verbindung der Formel I

P-(Sp-X)-MG-R

I

enthält, in denen

P eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,

X eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -SO₂-O-, -O-SO₂- oder eine Einfachbindung,

n 0 oder 1, und

R H oder einen Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert mit Halogen oder CN 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 Halogen, Cyan bedeutet oder unabhängig eine der für P-(Sp-)_n- angegebenen Bedeutungen hat,

MG eine mesogene oder mesogenitätsfördernde Gruppe der Formel II

-(A¹-Z¹)_m-A²-Z²-A³-

II

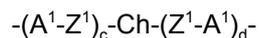
bedeutet, wobei

A¹, A² und A³ unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können mit Halogen-, Cyan- 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, Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- oder eine Einfachbindung bedeuten und

m 0, 1 oder 2 darstellt,

und

CG eine chromophore oder eine fluoreszierende chromophore Gruppe der folgenden Formel



III

bedeutet, in der

A^1 und Z^1 die in Formel II angegebene Bedeutung haben;

c und d 0, 1 oder 2 darstellen,

Ch ein Chromophor oder ein fluoreszierendes Chromophor bedeutet, das zusätzlich chiral und/oder mesogen sein kann.

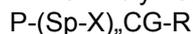
11. Pigmentflocken nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das chirale polymerisierbare mesogene Material mindestens eine Verbindung der Formel I und mindestens eine Verbindung der Formel I* enthält.

12. Verwendung von Pigmentflocken nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Effektpigmente in Druckfarben, Spritzlacken, kosmetischen Produkten oder gefärbten Kunststoffen, aktiven oder passiven optischen Elementen oder als Pigmente in Tinten und Farben für Sicherheitsanwendungen.

13. Druckfarbe, Spritzlack, kosmetisches Produkt, gefärbter Kunststoff, aktives oder passives optisches Element, optische Folie, Polarisator oder Kompensator. oder Tinte oder Farbe für Sicherheitsanwendungen enthaltend eine oder mehrere Pigmentflocken nach den Ansprüchen 1 bis 11.

14. Sicherheitsetikett, Ausweis, Kreditkarte, Eintrittskarte, Fahrkarte, Lotterieschein oder Sicherheitskennzeichnung enthaltend eine oder mehrere Pigmentflocken nach den Ansprüchen 1 bis 11.

15. Polymerisierbare Verbindung der Formel I*



I*

in der

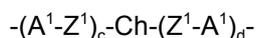
P – eine polymerisierbare Gruppe,

Sp eine Spacergruppe mit 1 bis 20 C-Atomen,

X eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, -SO₂-O-, -O-SO₂- oder einer Einfachbindung,

n 0 oder 1,

R N oder einen Alkylrest mit bis zu 25 C-Atomen, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert mit Halogen oder CN 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 Halogen, Cyan bedeutet oder unabhängig eine der für P-(Sp-X)_n- angegebenen Bedeutungen hat, CG eine chromophore Gruppe der Formel III



III

bedeutet

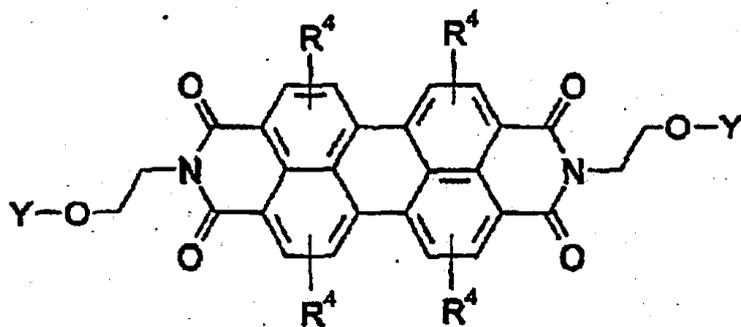
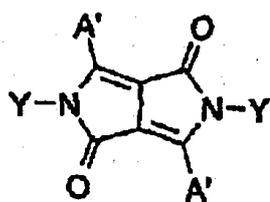
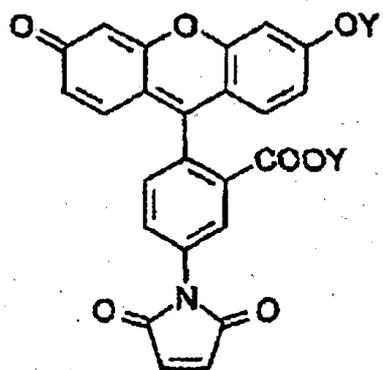
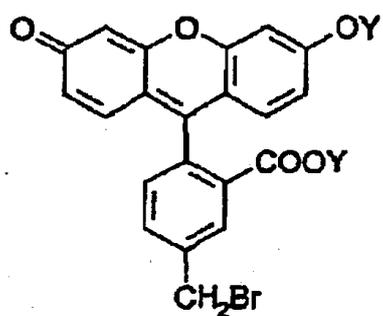
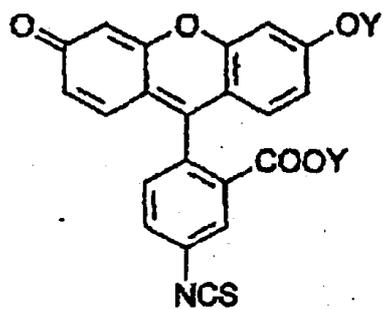
in der

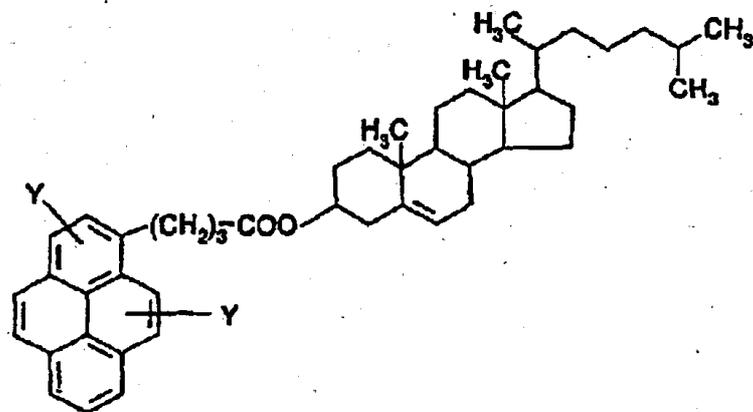
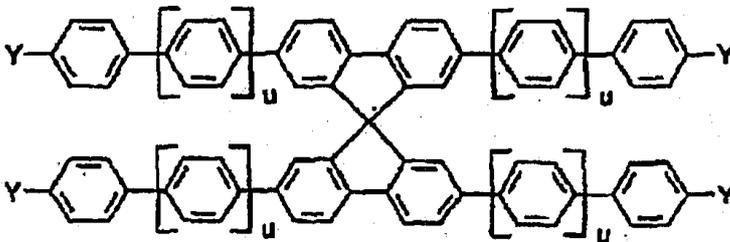
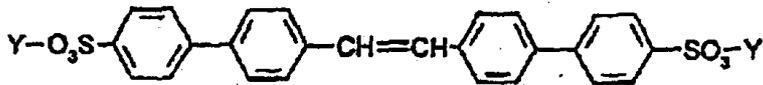
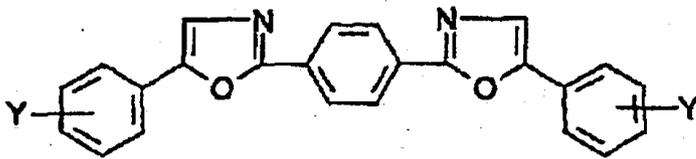
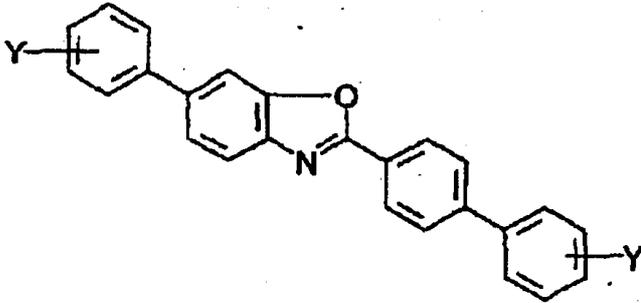
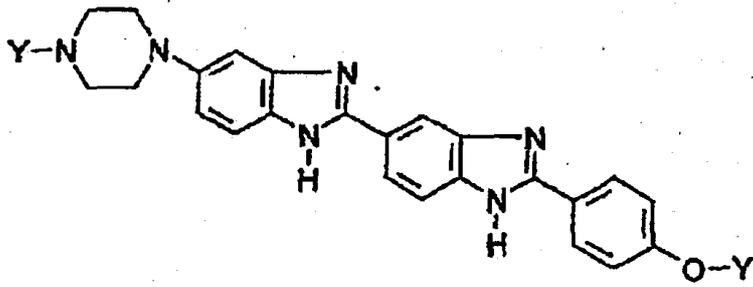
A^1 unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder Naphthalin-2,6-diyl, wobei alle diese Gruppen jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können mit Halogen-, Cyan- 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,

Z^1 jeweils unabhängig voneinander -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, -SO₂-O-, -O-SO₂-, -CH₂CH₂-, -OCH₂-, -CH₂O-, -CH=CH-, -C≡C-, -CH=CH-COO-, -OOO-CH=CH oder eine Einfachbindung bedeutet,

c und d 0, 1 oder 2 darstellen, und

Ch ein fluoreszierendes Chromophor bedeutet, das zusätzlich chiral und/oder mesogen sein kann und aus den folgenden Formeln ausgewählt ist

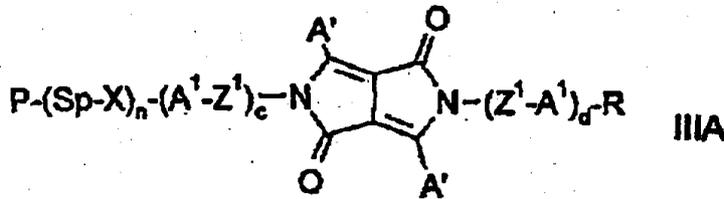




in denen
Y eine Einfachbindung,

A' Phenyl, worin auch eine oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können; Cyclohexyl, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch O und/oder S ersetzt sein können, Cyclohexenyl oder Naphthalin-2-yl, wobei alle diese Gruppen jeweils unsubstituiert oder ein- oder mehrfach substituiert sein können mit Halogen-, Cyan- 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, R₄ -(O-Phe)_e-R₅-, wobei R₅ H, F, Cl, CN, NO₂, gegebenenfalls halogeniertes Alkyl, Alkoxy oder Alkanoyl mit 1 bis 12 C-Atomen und Phe 1,4-Phenylen bedeutet und e 0 oder 1 darstellt, bedeutet und u 2 bis 4 darstellt.

16. Polymerisierbare Verbindung nach Anspruch 15, ausgewählt aus der Formel IIIA

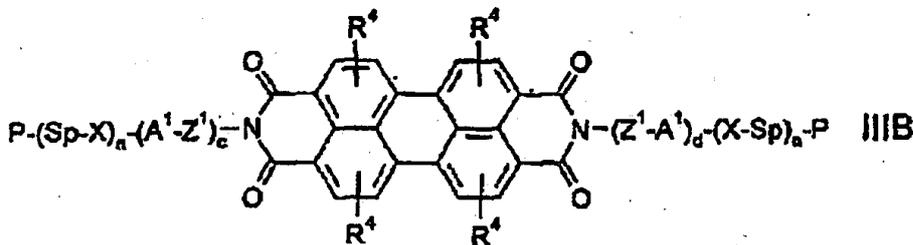


in der
P, Sp, X, n, A', Z', R, c, d und A' die in Anspruch 14 angegebenen Bedeutungen haben.

17. Polymerisierbare Verbindung nach Anspruch 16, in der R P-(Sp-X)n- bedeutet.

18. Polymerisierbare Verbindung nach Anspruch 16 oder 17, in der A' Phenyl bedeutet, bei dem eine oder 2 CH-Gruppen durch N ersetzt sein können, das unsubstituiert oder in einer bis vier Positionen durch F, Cl, CN, OCF₃ oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 4 C-Atomen substituiert ist.

19. Polymerisierbare Verbindung nach Anspruch 15, ausgewählt aus der Formel IIIB



in der P, Sp, X, n, A', Z', R, c, d und R⁴ die in Anspruch 15 angegebenen Bedeutungen haben.

20. Verbindung nach den Ansprüchen 16 bis 19, in der c und d 0 darstellen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen