



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 674 520 A5

⑤① Int. Cl.⁵: C 09 K 19/60
C 09 K 19/02
G 02 F 1/137
G 09 F 9/35

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

②① Gesuchsnummer: 246/88

②② Anmeldungsdatum: 25.01.1988

③⑩ Priorität(en): 20.02.1987 DD 300077

②④ Patent erteilt: 15.06.1990

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1990

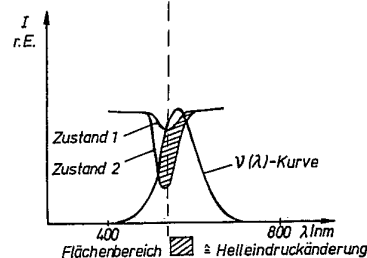
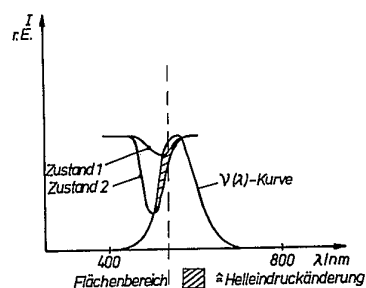
⑦③ Inhaber:
VEB Werk für Fernsehelektronik im VEB
Kombinat Mikroelektronik,
Berlin-Oberschöneweide (DD)

⑦② Erfinder:
Ladwig, Horst, Dr., Berlin (DD)
Obern timer, Hartwin, Berlin (DD)
Raunig, Bernd, Berlin (DD)
Jauer, Ernst-Adolf, Dr., Bitterfeld (DD)
Costisella, Burkhard, Dr., Neuenhagen (DD)
Seebboth, Arno, Dr., Berlin (DD)

⑦④ Vertreter:
Jean Hunziker, Zürich

⑤④ Verfahren zur Herstellung farbiger Flüssigkristallanzeigen.

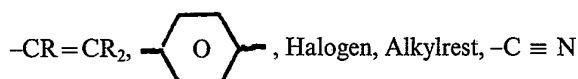
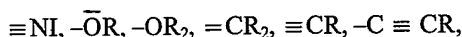
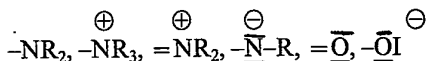
⑤⑦ Durch Kopplung zusätzlicher Substituenten an das dichroitische Farbstoffmolekül, das den Flüssigkristall-Mischungen zudosiert wird, die mit der chromophoren Gruppe in Konjugation treten können (Mesomerie und/oder Induktion) wird ein bathochromer bzw. hypsochromer Effekt erreicht. Hierdurch wird die Absorption des Farbstoffes zielgerichtet in das Maximum der $v/(\lambda)$ -Kurve, die durch die Augenempfindlichkeit für die Hellempfindung gekennzeichnet ist, hineingeschoben werden. Mit dem Einbau der Substituenten (auch lateral) steigt der Kontrast der Flüssigkristall-Anzeige, wobei der Ordnungsgrad des Farbstoffes in der Flüssigkristall-Anzeige durchaus sinken kann.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung farbiger Flüssigkristallanzeigen mit einem dichroitischen Farbstoff und hohem Kontrast, gekennzeichnet dadurch, dass der dichroitische Farbstoff, der den Flüssigkristall-Mischungen zudosiert wird, Substituenten besitzt, die mit der chromophoren Gruppe des Farbstoffes in Konjugation treten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass als Substituenten im Farbstoff, die in Konjugation zur chromophoren Gruppe stehen.



R = organofunktioneller Rest eingesetzt werden.

BESCHREIBUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger Flüssigkristallanzeigen, nachfolgend LC-Anzeigen, mit einem dichroitischen Farbstoff und hohem Kontrast. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes wird das LC-Volumen (Host) und der dichroitische Farbstoff (Guest) umorientiert, womit sich eine Farbänderung des Systems ergibt (Guest-Host-Effekt).

Die Herstellung farbiger LC-Anzeigen ist auf zwei generell verschiedenen Wegen möglich.

1. Variante

Anwendung farbiger Polarisatoren bzw. Farbfilme

Die Untersuchungen zur Applikation von polarisierenden bzw. farbigen Schichten sind schwerpunktmässig auf deren Einsatz in das Zellinnere gerichtet. Hierdurch kann durch geringere Umwelteinflüsse die Lebensdauer verlängert werden, und es besteht die Möglichkeit, multifunktionale Schichten herzustellen.

In der DE-Offenlegungsschrift 30 16 396 werden transparente farbige Orientierungsschichten – bzw. Isolationschichten beschrieben. Farbige orientierende transparente Schichten auf der Basis von Polyamidharzen werden in der DE-Offenlegungsschrift 32 34 110 beschrieben. Hierbei werden Druckfarben bzw. Tinten dem Polymer beigemischt. In der DE-Patentschrift 30 27 571 wird eine Schicht beschrieben, die orientierende und polarisierende Eigenschaften besitzt. Das Auftragen zusätzlicher farbiger Schichten erschwert in jedem Fall die Technologie bei der Herstellung von LC-Anzeigen.

2. Variante

Auflösung pleochroitischer Farbstoffe in LC-Mischungen

Hierbei wird unterschieden zwischen der Anwendung des Guest-Host-Effektes (Heilmeyer, Appl. Phys. Lett 13, 1968, 91) und dem farbigen nematisch-cholesterinischen Phasenwechsel (White Taylor-Effekt), siehe DE-Offenlegungsschrift 24 10 557. Generell ist ein möglichst hoher Ordnungsgrad S des pleochroitischen Farbstoffes zum LC-Volumen, zur Erreichung eines ausreichend hohen Kontrastes H der LC-Anzeige das Ziel wie von H. Saki, T. Uchida, Y. Shibata in Japan Journal of Applied Physics, Part 2, Vol. 24, No 5, 1985 S. 299–301 ausgeführt wird. Trotz der Erreichung hoher Ordnungsgrade S im Bereich 0,7–0,8 sind die Kontraständerungen H in LC-Anzeigen bislang nicht ausrei-

2

chend. Daher haben sich Guest-Host-Anzeigen international noch nicht durchgesetzt.

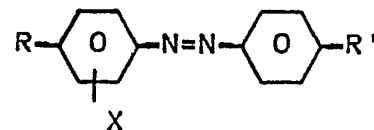
Ziel der Erfindung ist eine farbige Flüssigkristallanzeige mit Guest-Host-Effekt, die einen hohen Kontrastwert (H) besitzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, beim Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristall-Anzeigen Substanzen zu finden, deren Absorptionsbereich zum grössten Teil im sichtbaren Bereich liegt (380 nm–780 nm).

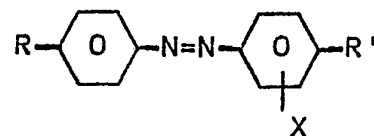
Die Lösung dieser Aufgabe ist im Anspruch 1 angegeben. Sie wird dadurch gelöst, dass beim Verfahren zur Herstellung von Flüssigkristallanzeigen den Flüssigkristall-Mischungen dichroitische Farbstoffe, wie Anthrachinone oder Azofarbstoffe, als Guest zugesetzt werden, die funktionelle Gruppen besitzen, die mit der chromophoren Gruppe des Farbstoffes in Konjugation treten und einen induktiven oder/und mesomeren Effekt (–I, +I, –M, +M Effekt) ausüben.

Somit wird die Absorption des Farbstoffes bathochrom (langwellig) oder hypsochrom (kurzwellig) verschoben, wodurch die Absorption des Farbstoffes zielgerichtet in der $v(\lambda)$ Kurve hineingeschoben wird. Die Überlappung mit der $v(\lambda)$ Kurve steigt, womit sich der Kontrast erhöht.

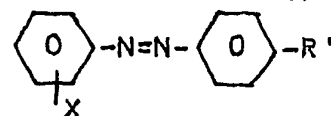
Die erfindungsgemäss eingesetzten dichroitischen Azofarbstoffe besitzen folgende Struktur:



I



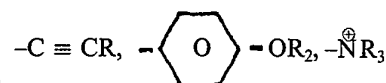
II



III

wobei X ein Substituent mit –I oder +I-Effekt und/oder –M oder +M-Effekt und R und R' organische Reste – vorzugsweise Alkyl-, Alkoxy- oder Arylreste – bedeuten. Solche Substituenten für die einzelnen Effekte sind:

–I Effekt: Halogen, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{CR}=\text{CR}_2$



+I Effekt: $-\text{OI}^{\ominus}$, $-\text{N}^{\ominus}\text{R}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}-$

–M Effekt: $=\text{NR}$, $=\text{NR}_2$, $=\text{CR}_2$,

$=\text{O}$, $\equiv \text{CR}$, $\equiv \text{NI}$

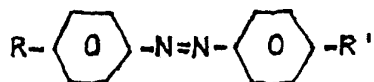
+M Effekt: Halogen, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$



wobei R organofunktionelle Reste darstellen,

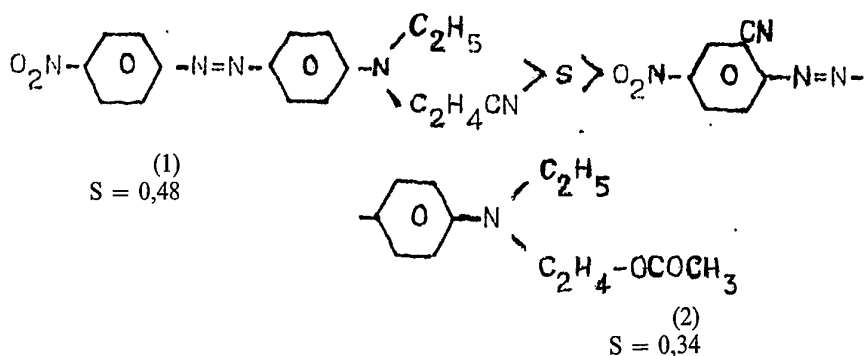
Der mit X bezeichnete Substituent kann sich in o, m oder p-Stellung zur chromophoren Gruppen befinden.

Durch den Einbau von lateralen Substituenten X an den Ringen (von lateralen Substituenten X) des langgestreckten, stäbchenförmigen dichroitischen Farbstoffmoleküls (IV)



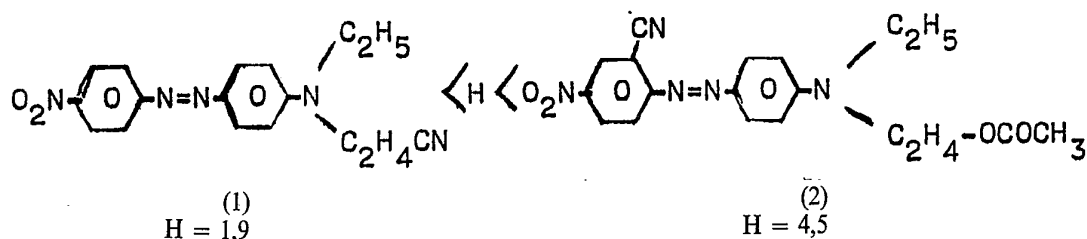
(IV)

wird der Ordnungsgrad S erniedrigt, wie aus den folgenden Formeln zweier Farbstoffe hervorgeht. Als lateraler Substituent wird die CN-Gruppe angelagert.



Die Erniedrigung des Ordnungsgrades S führt überraschenderweise und entgegengesetzt der in der Literatur vertretenen Meinung siehe H. Seki, T. Uchida, Y. Shibata in Ja-

panes Journal of Applied Physics, Part 1, Vol. 24, No 5, 1985 S. 299–301 jedoch nicht zur Erniedrigung des Kontrastes H , sondern im Gegenteil zur Erhöhung.



Durch den Einbau des Substituenten X , der mit der chromophoren Gruppe in Mesomerie (oder Induktion) treten kann und somit einen bathochromen bzw. hypsochromen Effekt ausüben kann, wird der Ordnungsgrad S erniedrigt. Der Kontrast H wird jedoch erhöht, wenn der Verschiebungseffekt in Richtung Maximum der Hellempfindlichkeit, des Auges erfolgt. Der Kontrast H ist jedoch für die LC-Anzeige der qualitätsbestimmende Parameter.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigen

Figur 1: Unterschiedliche Transmissionen zwischen ein- und ausgeschaltetem Zustand von Guest-Host-Displays.

Figur 2: Differenzen von z_1 und z_2 und die Überlappungen mit der $v(\lambda)$ -Kurve.

Die unterschiedlichen Transmissionen zwischen dem eingeschalteten bzw. ausgeschalteten Zustand des Guest-Host-Displays werden durch die beiden Kurven Zustand 1 und Zustand 2 in Figur 1 beschrieben.

Die Kontraständerung des Displays (Helleindruck-Änderung) wird aber nicht nur durch die Differenz der Transmission z_1 und z_2 bestimmt, sondern primär durch deren Überlappung mit der $v(\lambda)$ -Kurve.

Figur 1 zeigt, dass die Überlappung (straffierter Flächenbereich) mit der $v(\lambda)$ -Kurve – trotz grosser Differenz zwischen z_1 und z_2 – gering ist, was zwangsläufig einen niedrigen Kontrast zufolge hat.

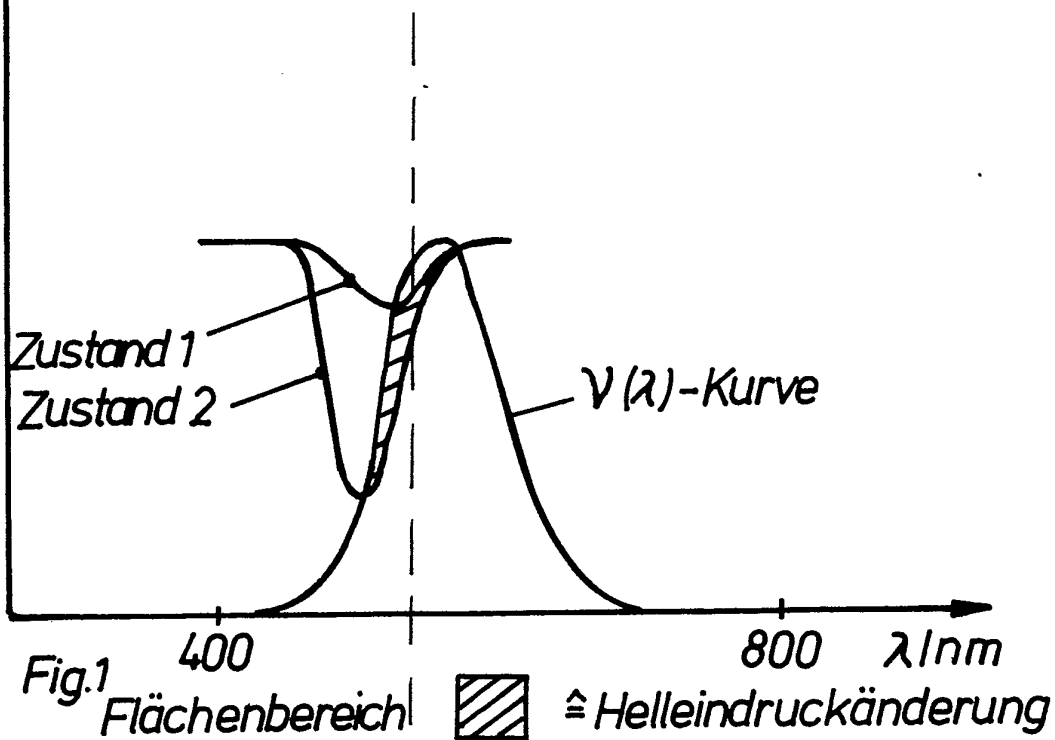
In Figur 2 wird gezeigt, dass bei vergleichsweiser Differenz von z_1 und z_2 die Überlappung mit der $v(\lambda)$ -Kurve wesentlich grösser ist, was einen erhöhten Kontrast (Helleindruck-Änderung) zufolge hat.

Zur Belegung der erfindungsgemässen Lehre wird in eine LC-Anzeige die LC-Mischung SLF 104, eine Mischung aus Biphenylen und Benzoessäureester – dotiert mit je 1% eines dichroischen Farbstoffes – gefüllt. Der erhaltene Ordnungsgrad S und der Kontrast H der Anzeigen ist in der Tabelle dargestellt.

Bsp.	Name des Farbstoffes	Ordnungsgrad S	Kontrast H	Farbstoff mit Substituent X	X -lateral angeordnet
1	Dispersscharlach G	0,42	3,4	nein	nein
2	Dispersscharlach 3G	0,39	2,3	nein	nein
3	Dispersorange	0,48	1,9	nein	nein
4	Dispersgelb	0,31	4,4	ja	ja
5	Dispersrubin	0,33	4,7	ja	ja
6	Dispersblau	0,31	4,6	ja	ja

Die Farbstoffe 1–3 besitzen keinen Substituenten X , der mit der chromophoren Gruppe in Konjugation treten kann. Die Farbstoffe 4–6 besitzen Substituenten, die mit chromophoren Gruppen in Konjugation treten können. Der resul-

tierende hypsochrome bzw. bathochrome Effekt bei den Farbstoffen 4–6 erhöht den Kontrast, obwohl S gegenüber den Farbstoffen 1–3 niedriger ist. Das angestrebte Ziel – ein hoher Kontrast der LC-Anzeige – wird erreicht.

I
 $r.E.$

 I
 $r.E.$
