



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 19/52	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08272 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02018 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1990 (26.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 697.5 1. Dezember 1989 (01.12.89) DE P 40 11 803.7 12. April 1990 (12.04.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). HARADA, Takamasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari, Inzai-machi, Inbagun, Chiba 270-13 (JP). ILLIAN, Gerhard [DE/DE]; Rauenthalerweg 32, D-6000 Frankfurt am Main (DE). RÖSCH, Norbert [DE/DE]; Geisenheimer Straße 95, D-6000 Frankfurt am Main (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top;">(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BG, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02018 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1990 (26.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 697.5 1. Dezember 1989 (01.12.89) DE P 40 11 803.7 12. April 1990 (12.04.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). HARADA, Takamasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari, Inzai-machi, Inbagun, Chiba 270-13 (JP). ILLIAN, Gerhard [DE/DE]; Rauenthalerweg 32, D-6000 Frankfurt am Main (DE). RÖSCH, Norbert [DE/DE]; Geisenheimer Straße 95, D-6000 Frankfurt am Main (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BG, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02018 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. November 1990 (26.11.90) (30) Prioritätsdaten: P 39 39 697.5 1. Dezember 1989 (01.12.89) DE P 40 11 803.7 12. April 1990 (12.04.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ESCHER, Claus [DE/DE]; Amselweg 3, D-6109 Mühlthal (DE). HARADA, Takamasa [JP/JP]; 4-35-15, Kikari, Inzai-machi, Inbagun, Chiba 270-13 (JP). ILLIAN, Gerhard [DE/DE]; Rauenthalerweg 32, D-6000 Frankfurt am Main (DE). RÖSCH, Norbert [DE/DE]; Geisenheimer Straße 95, D-6000 Frankfurt am Main (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Brunnenstraße 1, D-6234 Hattersheim am Main (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BG, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SU, US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: USE OF COMPLEX LIGANDS FOR IONS IN FERROELECTRIC LIQUID CRYSTAL MIXTURES (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KOMPLEXLIGANDEN FÜR IONEN IN FERROELEKTRISCHEN FLÜSSIGKRISTALLMISCHUNGEN (57) Abstract A ferroelectric liquid crystal mixture containing two or more components, at least one of which is a complex ligand for ions, in particular for cations, is particularly suitable for use in ferroelectric liquid crystal displays. (57) Zusammenfassung Eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung, die aus zwei oder mehr Komponenten besteht, wobei mindestens eine Komponente ein Komplexligand für Ionen, insbesondere für Kationen darstellt, ist besonders für den Einsatz in FLC-Displays geeignet.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TC	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Beschreibung

5

Verwendung von Komplexliganden für Ionen in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen

10

Schalt- und Anzeigeelemente mit einem Gehalt an ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen ("FLC-Lichtventile") sind beispielsweise aus der EP-B 0 032 362 bekannt. Flüssigkristalllichtventile sind Vorrichtungen, die z. B. aufgrund elektrischer Beschaltung ihre optischen Transmissionseigenschaften derart ändern, daß durchfallendes und gegebenenfalls wieder reflektiertes Licht intensitätsmoduliert wird. Beispiele sind die bekannten Uhren- und Taschenrechneranzeigen oder Flüssigkristalldisplays im OA- (office automation) oder TV- (television) Bereich. Dazu zählen aber auch optische Verschlüsse, sogenannte "Light shutter", wie sie in Kopiermaschinen, Druckern, Schweißbrillen, Polbrillen zur dreidimensionalen Betrachtung etc. eingesetzt werden. Auch sogenannte "spatial light modulators" zählen zum Anwendungsbereich flüssigkristalliner Lichtventile (siehe Liquid Crystal Device Handbook, Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, 1989; ISBN 4-526-02590-9G 3054 und darin zitierte Arbeiten).

20

25

Die elektrooptischen Schalt- und Anzeigeelemente enthalten im allgemeinen mindestens eine Orientierungsschicht, Elektroden, Begrenzungsscheiben (z. B. aus Glas), einen Polarisator, sofern sie im "guest-host"- oder reflexiven Modus betrieben werden, oder zwei Polarisatoren, wenn als Modus die transmissive Doppelbrechung ("birefringence mode") genutzt wird. Die Schalt- und Anzeigeelemente können gegebenenfalls weitere Hilfsschichten, wie z. B. Diffusionssperr- oder Isolationsschichten enthalten.

30

Die Orientierungsschichten, die aus einem organischen (z. B. Polyimid, Polyamid, Polyvinylalkohol) oder anorganischen (z. B. SiO) Material bestehen, bringen

gemeinsam mit einem hinreichend klein gewählten Abstand der Begrenzungsscheiben, die FLC-Moleküle in eine Konfiguration, bei der die Moleküle mit ihren Längsachsen parallel zueinander liegen und die smektischen Ebenen senkrecht oder schräg zur Orientierungsschicht angeordnet sind. In dieser Anordnung haben die Moleküle bekanntlich zwei gleichwertige Orientierungen, zwischen denen sie durch pulsartiges Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden können, d. h. FLC-Displays sind bistabil schaltbar. Die Schaltzeiten sind umgekehrt proportional zur spontanen Polarisierung der FLC-Mischung und liegen im Bereich von μs .

Als Hauptvorteil solcher FLC-Displays gegenüber den in der industriellen Praxis bisher im wesentlichen noch anzutreffenden LC-Displays wird das erreichbare Multiplex-Verhältnis angesehen, d.h. die maximale Zahl der im zeitlich-sequentiellen Verfahren ("Multiplex-Verfahren") ansteuerbaren Zeilen, das bei FLC-Displays im Gegensatz zu LC-Displays praktisch unbegrenzt ist. Diese elektrische Ansteuerung basiert im wesentlichen auf der vorstehend genannten und in SID 85 DIGEST p. 131 (1985) beispielhaft beschriebenen Pulsadressierung.

Bei der Weiterentwicklung der FLC-Displays in den letzten Jahren hat sich jedoch ein Nachteil herausgestellt, der darin liegt, daß die genannte Pulsadressierung häufig nur im Falle hinreichend kleiner Werte für die spontane Polarisierung zu einem reproduzierbaren Schalten zwischen den beiden stabilen Zuständen führt. Beispielsweise kann man beobachten, daß ein FLC-Display, das sich längere Zeit in einem der beiden stabilen Zustände befunden hat ("stehendes Bild"), sich nur sehr schwer, d. h. nur mit hoher Amplitude, sehr langer Pulsdauer der angelegten Spannung oder nach wiederholt applizierten Pulsen in den jeweils anderen Zustand umschalten läßt. Dieses Verhalten einer optischen Hysterese führt bei bildhaften Anzeigen dazu, daß ein über einen längeren Zeitraum eingeschriebenes Bild im Nachfolgebild schemenhaft als "Geisterbild" zu erkennen ist. Diese Beobachtung einer optischen Hysterese ist um so ausgeprägter, je höher die spontane Polarisierung der FLC-Mischung ist und hängt zusätzlich von der Art und Dicke der Orientierungsschicht ab.

Auch bei geringer spontaner Polarisierung macht sich dieser Effekt schon störend bemerkbar. Bei besonders hohen Werten ($P_s > 35 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$) läßt sich über eine Pulsadressierung in der Regel überhaupt kein Schalten mehr erzielen. Da sich sehr geringe Schaltzeiten bekanntermaßen nur durch hohe Polarisierung erreichen lassen, verhindert dies gerade den Einsatz sehr schneller FLC-Mischungen. Eine der Vorstellungen über die Ursache des Phänomens einer optischen Hysterese geht dahin, daß ionische Verunreinigungen in der FLC-Mischung dafür verantwortlich sind (vgl. z. B. J. Dijon et. al., SID conference, San Diego 1988, Seiten 2 - 249). Die bisher bekannten Lösungsansätze a) unmittelbarer Kontakt zwischen FLC-Mischung und Elektroden und b) aufwendige Reinigung haben noch nicht zu durchgreifenden Erfolgen geführt; die erste Methode ist aufgrund der Notwendigkeit besonderer Maßnahmen zur Vermeidung von elektrischen Kurzschlüssen sehr aufwendig, die zweite erfordert für jede Komponente einer Mischung eine spezielle Reinigungsart und eine aufwendige und teure Handhabung der FLC-Mischung. Ein weiterer Lösungsansatz wird von M. Nitta et. al. (Japanese Journal of Applied Physics 27 (1988) 1447) vorgeschlagen. Hierbei werden "Charge-Transfer"-Komplexe (CTC) zur Verbesserung des optischen Schaltverhaltens eingesetzt.

Ein weiterer gravierender Nachteil von FLC-Displays ist außerdem, daß sie im nichtangesteuerten Zustand (meistens) eine unerwünschte Nichtuniformität des Direktors (d. h. der Molekül-Vorzugsrichtung), einen oder mehrere sogenannte Twist-Zustände, aufweisen (s. M.A. Handschy, N.A. Clark, S.T. Lagerwall; Phys. Rev. Lett. Bd. 51, 471 (1983); M. Glogarova, J. Pavel; J.Phys. (France) Bd. 45, 143 (1984); N. Higi, T. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda; Jap. J. Appl. Phys. Bd. 27, 8 (1988)). Diese Nichtuniformität führt im Memory-Zustand und im Multiplexbetrieb zu einer starken Kontrastverminderung im Display, insbesondere dadurch, daß der lichtsperrende Zustand eine beträchtliche Aufhellung erfährt (grauer Dunkelzustand). Der Kontrast ist das Verhältnis der Transmissionen im hellen und dunklen Schaltzustand. Das Auftreten von Twist-Zuständen ist außerdem häufig mit einer Wellenlängendispersion verknüpft, die zu verfälschten Farben im Display führen kann. Derzeit werden für FLC-Displays maximale Kontrastwerte von 5 bis 10 angegeben. Eine Ausnahme bilden Displays, die als Orientierungsschicht schräg aufgedampftes SiO verwenden und die höhere Werte

für den Kontrast aufweisen, aber wegen der erheblichen Kosten für die Aufbringung des SiO-Schicht selten anzutreffen sind.

Es wurde bereits versucht, durch geeignete Wahl von Orientierungsschichten das Auftreten der störenden Twist-Zustände zu unterdrücken, wobei aber bislang nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt wurden. Sehr oft erwiesen sich die manchmal auftretenden nahezu uniformen Zustände (z. B. bei Verwendung von schrägbedampften SiO) als instabil und zerfielen wieder in Twist-Zustände.

Das Auftreten von Twist-Zuständen scheint insbesondere bei der Verwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen mit hoher spontaner Polarisierung begünstigt zu sein (vgl. dazu M.A. Handschy and N.A. Clark; *Ferroelectrics* 59, 69 (1984)). Solche Mischungen sind jedoch besonders geeignet, weil sie zu kurzen Schaltzeiten führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, FLC-Mischungen bestehend aus mindestens zwei Komponenten bereitzustellen, die keine bzw. nur eine vernachlässigbar kleine optische Hysterese und die damit verbundenen "Geisterbilder" zeigen und die keine Twist-Zustände sondern uniforme Zustände ausbilden und somit zu einem hohen optischen Kontrast führen.

Überraschend wurde gefunden, daß durch Zugabe von Komplexliganden für Ionen zu FLC-Mischungen die oben beschriebenen "Geisterbilder" und die Twist-Zustände unterdrückt werden können. Es können sogar ansonsten im Multiplexverfahren nichtschaltbare FLC-Mischungen mit besonders hohen Werten der spontanen Polarisierung ($P_s > 35$, insbesondere $> 50 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$) zum Schalten gebracht werden. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt in der sprunghaften Verbesserung des Kontrastes.

Ein wesentlicher Vorteil besteht auch darin, daß FLC-Displays, die nach längerer Lagerung oft nicht mehr funktionsfähig sind, mit den erfindungsgemäß eingesetzten FLC-Mischungen auch nach längerer Zeit schaltbar bleiben. Da für die Entstehung der "Geisterbilder" ionische Verunreinigungen verantwortlich sind und diese durch einen überschüssigen Zusatz an Komplexliganden beseitigt werden können, haben auch nachträglich eingebrachte und z. B. durch Diffusion

aus der Orientierungsschicht entstehende Verunreinigungen ionischer Art keine nachteiligen Folgen.

Die erfindungsgemäßen FLC-Lichtventile enthalten eine ferroelektrische flüssigkristalline Mischung (FLC-Mischung), die mindestens eine Verbindung enthält, die einen Komplexliganden für Ionen darstellt.

Die Schalt- und Anzeigevorrichtungen weisen folgende Bestandteile auf: eine erfindungsgemäße flüssigkristalline Mischung, Trägerplatten (z. B. aus Glas oder Kunststoff), beschichtet mit transparenten Elektroden (zwei Elektroden), mindestens eine Orientierungsschicht, Abstandshalter, Kleberahmen, Polarisatoren sowie für Farbdisplays dünne Farbfilterscheiben. Weitere mögliche Komponenten sind Antireflex-, Passivierungs-, Ausgleichs- und Sperrschichten sowie elektrisch nichtlineare Elemente, wie z. B. Dünnschichttransistoren (TFT) und Metall-Isolator-Metall (MIM)-Elemente. Im Detail ist der allgemeine Aufbau von Flüssigkristall-Displays bereits in einschlägigen Monographien beschrieben (z. B. E. Kaneko, "Liquid Crystal TV Displays: Principles and Applications of Liquid Crystal Displays", KTK Scientific Publishers, 1987, Seiten 12 bis 30 und 163 bis 172).

Unter den FLC-Lichtventilen werden Schaltvorrichtungen, die im Multiplexverfahren angesteuert werden, bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Flüssigkristallzellen, die in SSFLC-Technik ("surface stabilized ferroelectric liquid crystal") arbeiten und bei denen die Schichtdicke (d. h. Abstand der Begrenzungs-scheiben) 1 bis 20 μm beträgt. Besonders bevorzugt ist eine Schichtdicke von 1 bis 10 μm , im Doppelbrechungsmodus insbesondere von 1,2 bis 3 μm .

Des weiteren lassen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen vorteilhaft beim Betrieb eines SSFLC-Displays im sog. "guest-host mode" einsetzen, bei dem der optische Effekt nicht auf Doppelbrechungsphänomene zurückgeht, sondern auf die anisotrope Absorption dichroitischer Farbstoffe, die in einer FLC-Matrix gelöst sind.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen unterdrücken das Auftreten der optischen Hysterese und/oder von Twist-Zuständen für verschiedene Geometrien der smektischen Lagen in der SSFLC-Zelle (siehe z. B. H.R. Dübal et al., Proc. 6th Intl. Symp. on Electrets, Oxford, England 1988). Insbesondere gilt dies für die

5 sog. "jungfräuliche (virgin) Flüssigkristall-Textur", bei der die smektischen Lagen gewinkelt verlaufen ("Chevron"-Geometrie) und für die "bookshelf"- oder "quasi-bookshelf"-Geometrie, bei denen die smektischen Lagen senkrecht oder nahezu senkrecht zu den Glasplatten verlaufen (siehe Y. Sato et. al., Jap. J. Appl. Phys. Bd. 28, 483 (1989)). Die Verwendung der erfindungsgemäßen FLC-Mischungen

10 in dieser "bookshelf"-Geometrie ist besonders vorteilhaft, da dies nicht nur zu guten Dunkelzuständen, sondern wegen des großen effektiven Schaltwinkels auch zu einer hohen Transmission des Hellzustandes führt.

Außerdem hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Komplexliganden in den

15 FLC-Mischungen die feldinduzierte Herstellung einer homogenen "quasi-bookshelf"-Geometrie (Y. Sato et. al., Jap. J. Appl. Phys. Bd. 28, 483 (1989)) erleichtern.

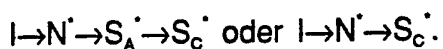
Die Flüssigkristallmischungen bestehen in der Regel aus 2 bis 20, vorzugsweise

20 2 bis 15 Komponenten, darunter mindestens ein Komplexligand für Ionen. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen und/oder cholesterischen und/oder geneigt-smektischen Phasen. Dazu gehören beispielsweise Schiffsche Basen, Biphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Pyrimidine, Difluorphenyle

25 und Ester von p-Alkylbenzoesäuren. Besonders bevorzugt sind dabei Mischungen, die Phenylpyrimidin-, Phenylpyridin- oder Phenylthiadiazol-Derivate enthalten. Im allgemeinen liegen die im Handel erhältlichen Flüssigkristall-Mischungen bereits vor der Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindung(en) als Gemische verschiedener Komponenten vor, von denen mindestens eine mesogen

30 ist, d. h. als Verbindung, in derivatisierter Form oder im Gemisch mit bestimmten Komponenten eine Flüssigkristall-Phase zeigt.

Die FLC-Mischung weist bevorzugterweise im Arbeitstemperaturbereich eine S_c^* -Phase auf und die Phasenfolge der Mischung beim Abkühlen lautet:



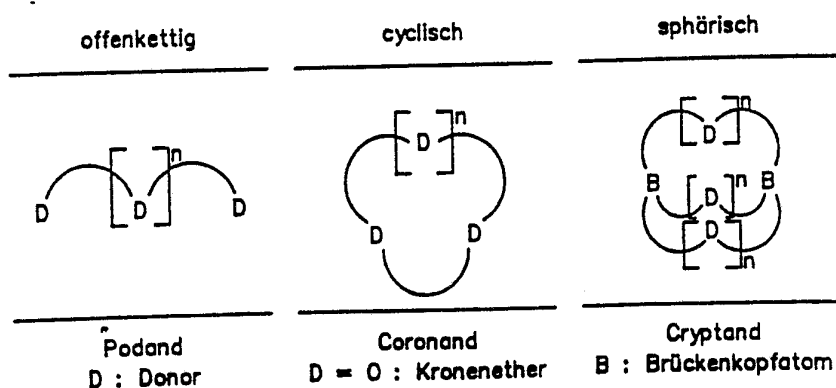
- 5 Als Komplexliganden werden zur Verminderung der optischen Hysterese und zur Beseitigung von Twist-Zuständen bevorzugt elektrisch neutrale Verbindungen eingesetzt.

- 10 Vorzugsweise enthalten diese Verbindungen mindestens zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und oder Phosphor-Donorzentren und sind Komplexliganden für Kationen.

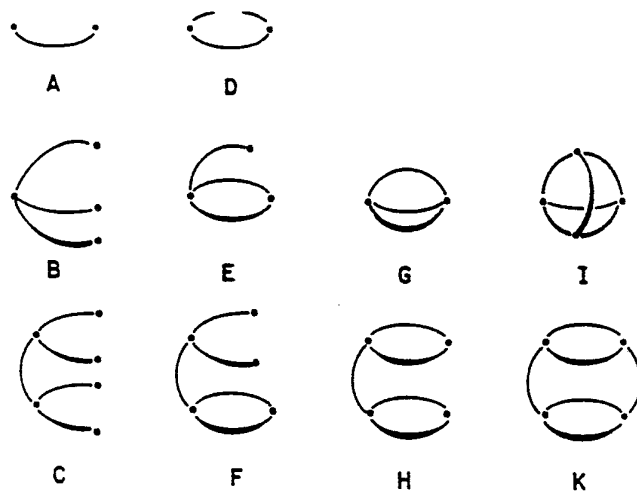
- 15 Besonders bevorzugt stellen diese Verbindungen Medio- oder Makrocyclen dar (8 bis 12 Ringglieder = Mediocyclen, ≥ 13 = Makrocyclen nach Römpps Chemie Lexikon, 8. Aufl., Franksche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1989).

- 20 Verwendung für die erfindungsgemäßen FLC-Mischungen finden insbesondere Kryptanden, Coronanden und Podanden, vorzugsweise in Konzentrationen von 0,01 bis 10 Mol-% bezüglich der Gesamtmischung. Ganz besonders bevorzugt werden cyclische Verbindungen mit 16 oder mehr Ringgliedern eingesetzt. Dabei werden bicyclische Liganden vom Typ Kryptand bevorzugt.

- 25 Zur Klassifizierung der genannten Komplexliganden sei auf E. Weber und F. Vögtle, Inorganica Chimica Acta, Bd. 45, (1989) L65-L67 verwiesen. Die dort aufgeführten Ligandtopologien sind im folgenden wiedergegeben:



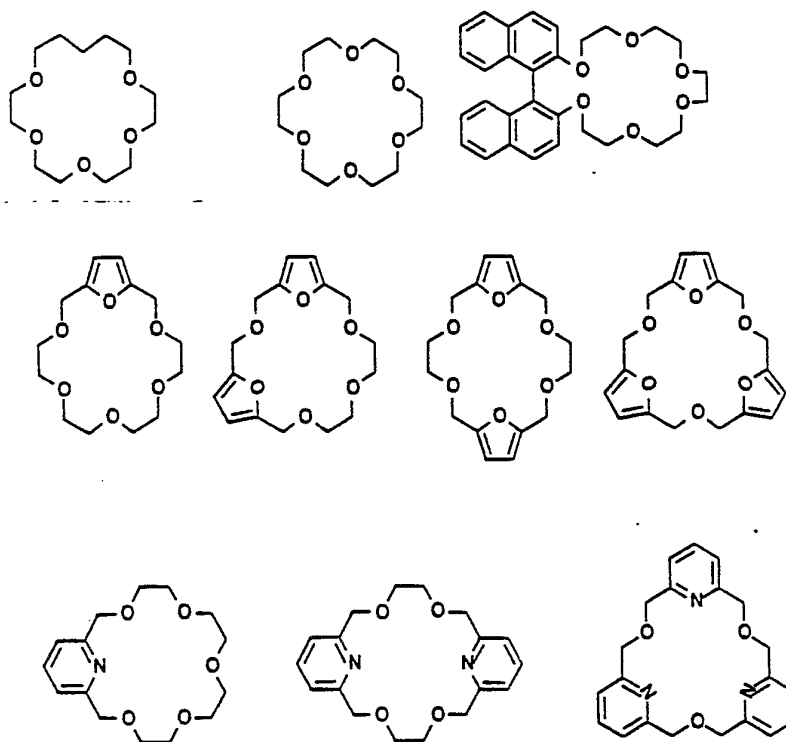
5

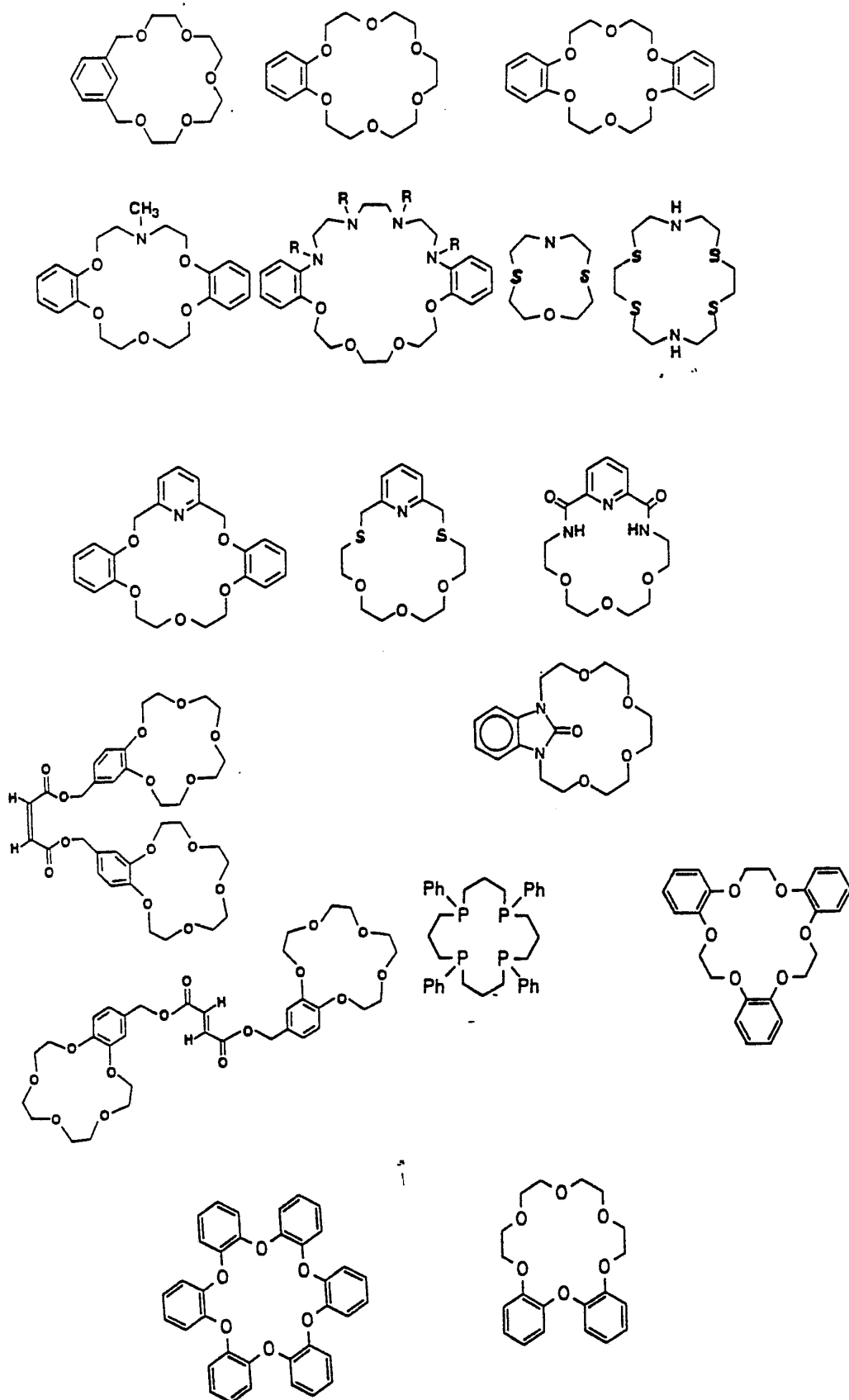


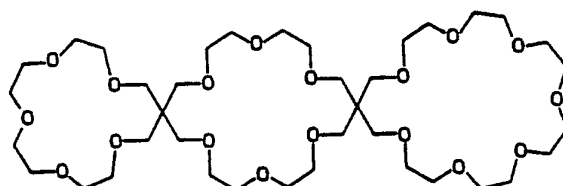
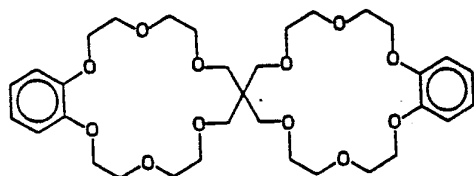
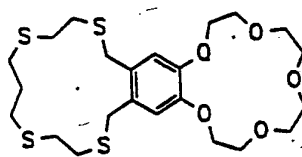
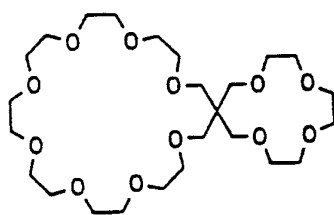
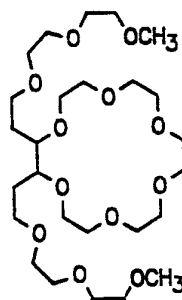
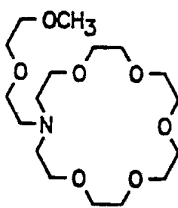
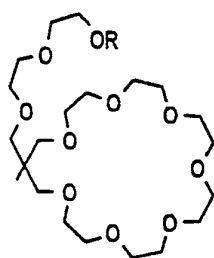
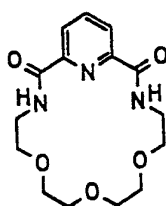
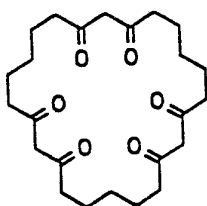
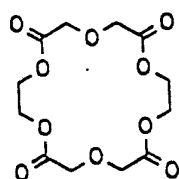
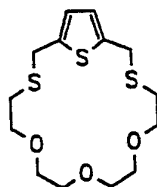
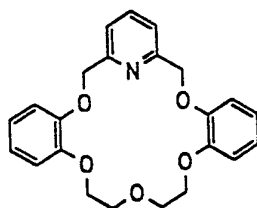
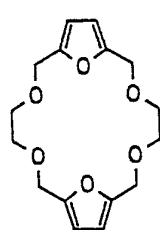
A-C: acyclic (podands); D-F: monocyclic (coronands);
G-H: bicyclic (coronands, cryptands); I-K: tricyclic (cryptands).

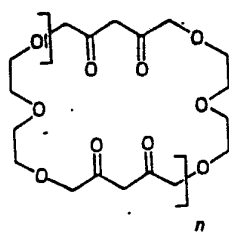
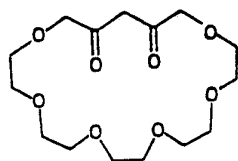
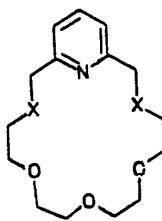
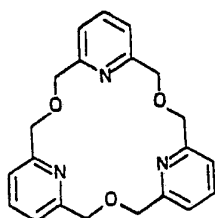
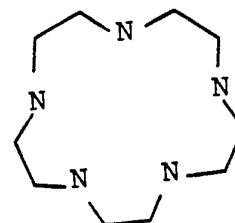
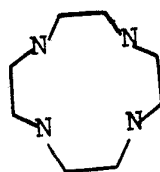
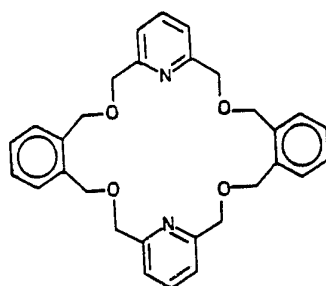
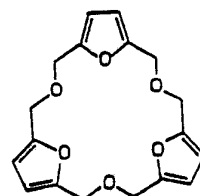
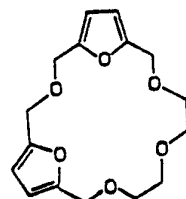
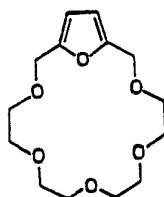
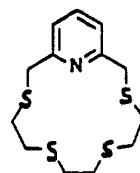
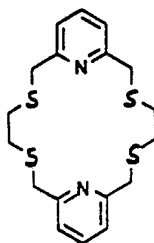
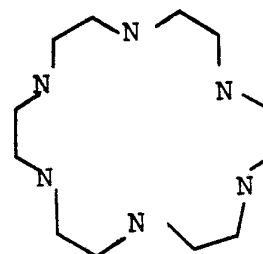
15

Typische Beispiele für Coronanden sind:

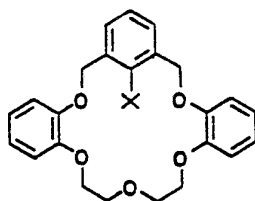
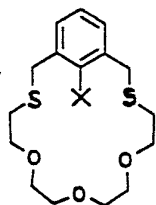




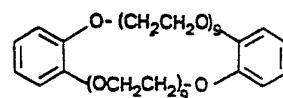
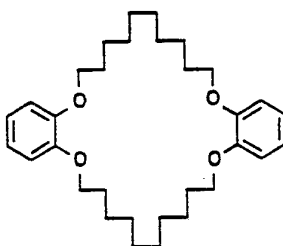
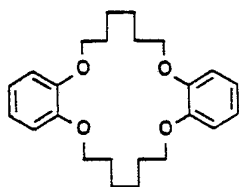


 $n = 1$
 $n = 2$  $X = O$ $X = S$ 

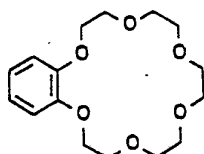
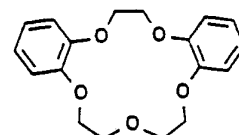
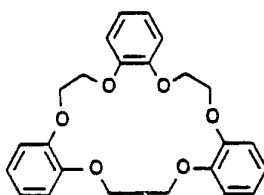
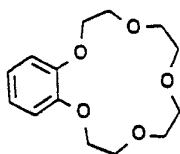
12



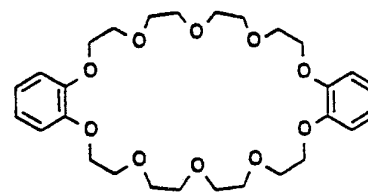
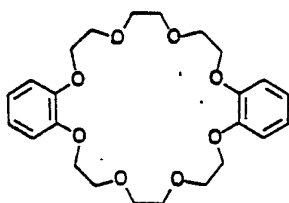
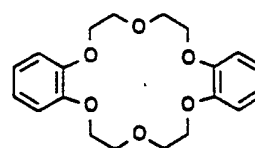
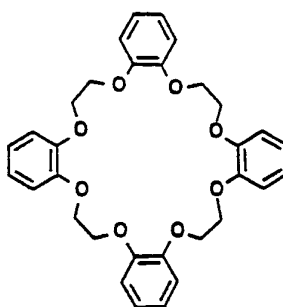
$X =$ H COOCH_3
 OCH_3 F
 SCH_3 Cl
 NO_2
 CN
 C_6H_5

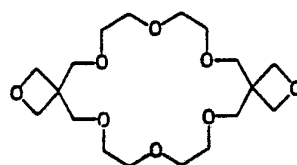
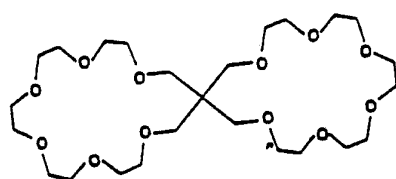
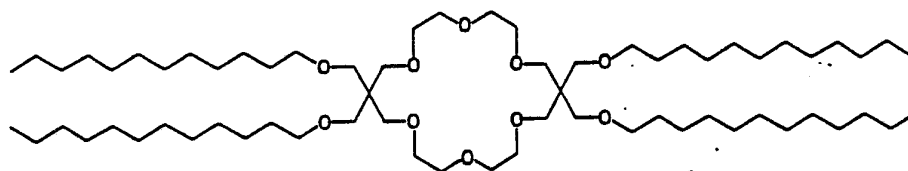
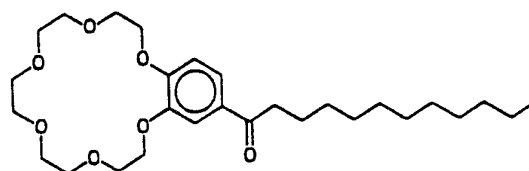
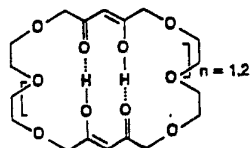
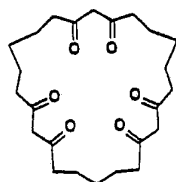
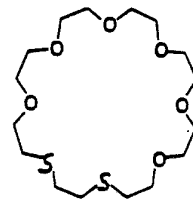
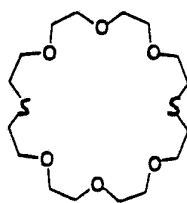
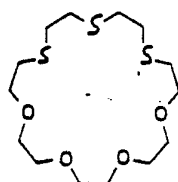
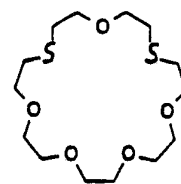
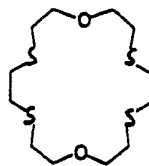
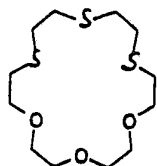
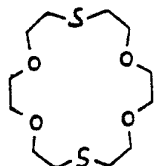
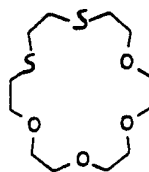
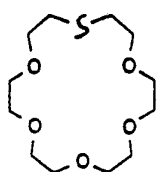


30

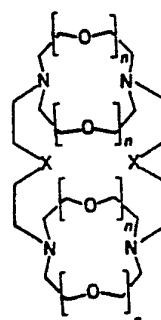
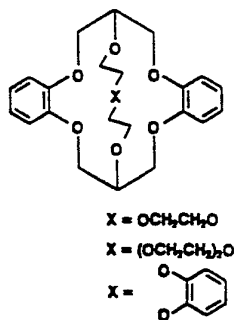
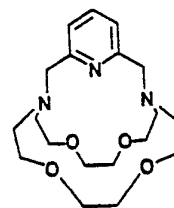
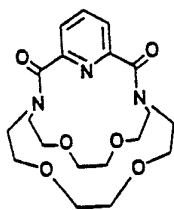
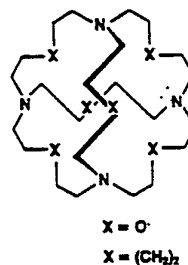
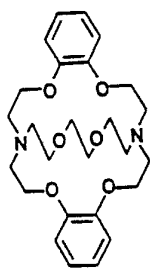
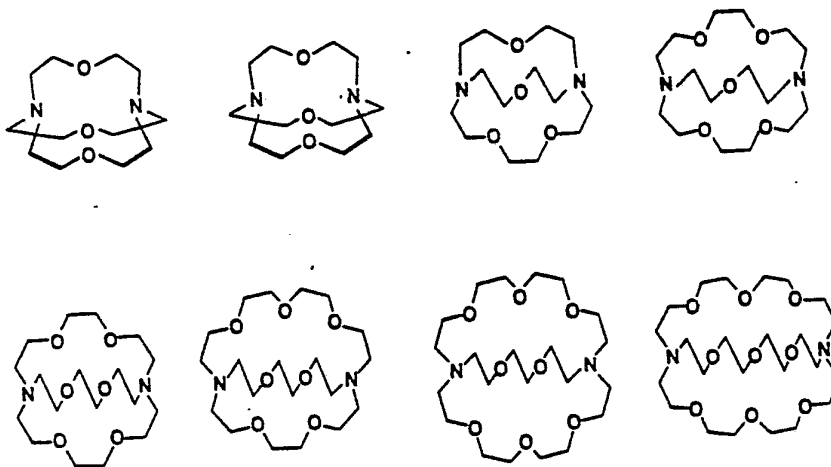


22



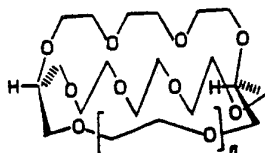
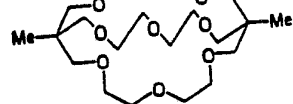
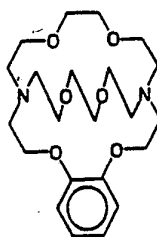
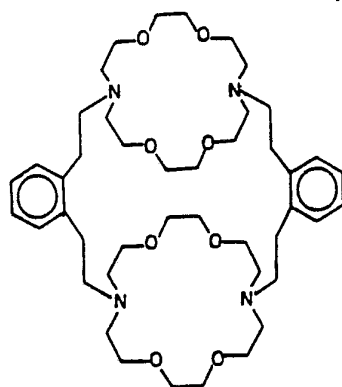
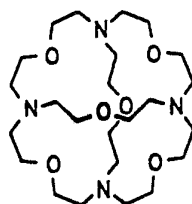
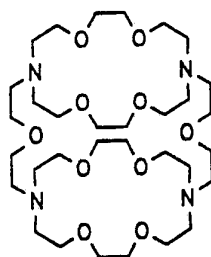
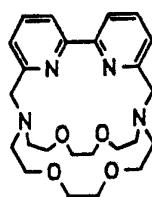
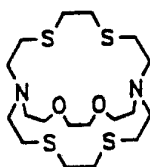
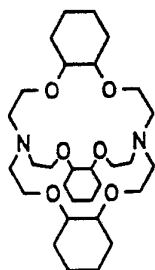
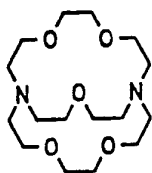


Typische Beispiele für Kryptanden sind:

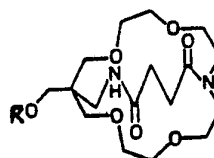


$X = O; n = 1$
 $X = O; n = 2$
 $X = NH; n = 2$
 $X = CH_2; n = 2$

15

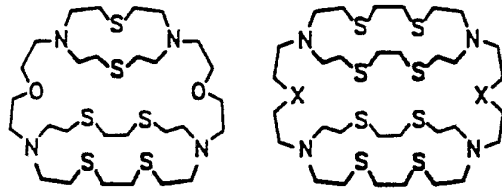


$n = 2$
 $n = 3$

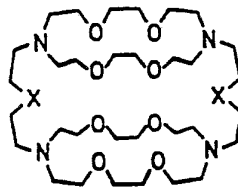
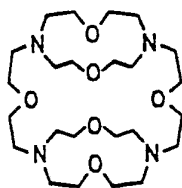


16

5



10



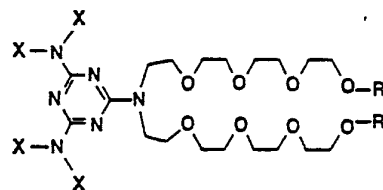
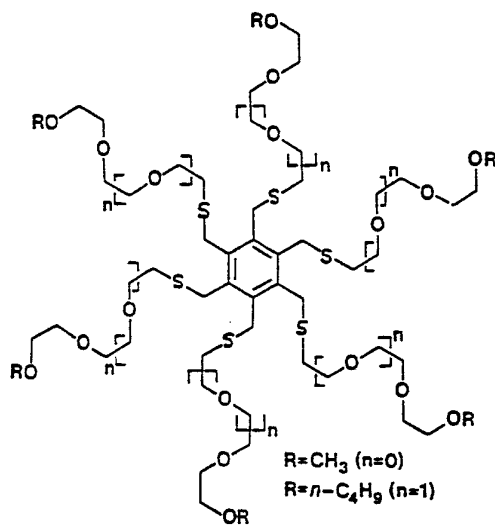
X=O

X=CH₂

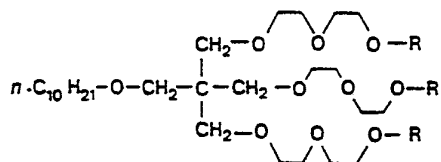
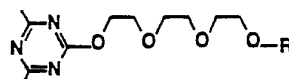
X=o-Phenylene

X=NH

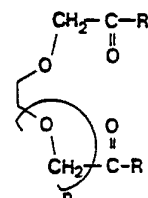
Charakteristische Vertreter von Podanden sind:

R = n-C₄H₉R = n-C₈H₁₇

X:

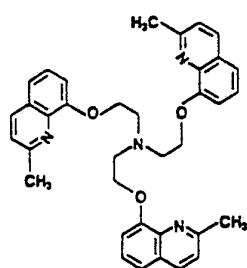
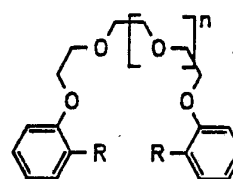
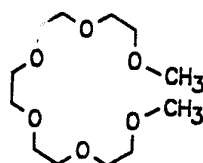
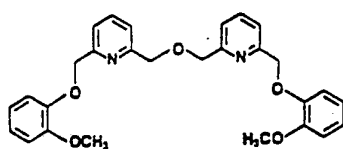
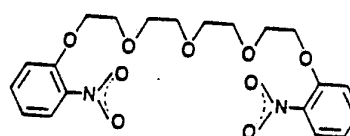
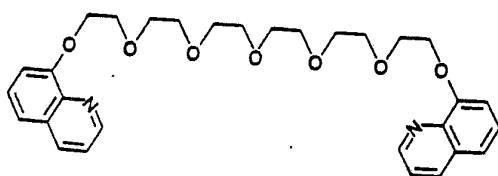
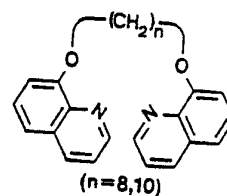
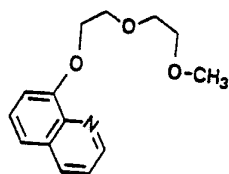
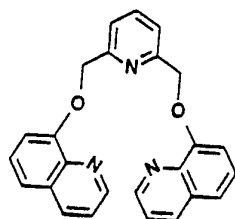
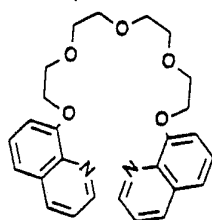


R = H

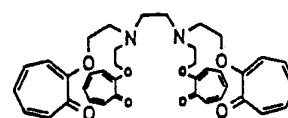
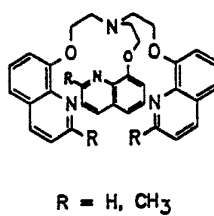
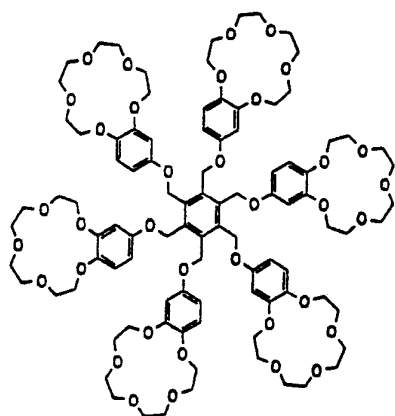
R = CH₂CH₂OHR = n-C₈H₁₇R = CH₂CH₂O-n-C₈H₁₇R = N(C₆H₅)₂,NH(CH₂)₁₀COOC₂H₅

u.a.

(n = 1, 2)



$n = 0-2$
 $R = H, OCH_3, NO_2,$
 $COOH, COOEt,$
 $CONHR, NHCOR$



$R = H, CH_3$

Besonders bevorzugt werden Komplexliganden, die Alkali- und Erdalkali-Ionen komplexieren. Dabei erweisen sich Makrocyclen, vorzugsweise mit einer Ringgröße von 18, die mindestens zwei Stickstoffatome und gegebenenfalls 5 bis 6 Sauerstoffatome als Donorzentren enthalten und bicyclisch oder tricyclisch aufgebaut sind, als besonders geeignet.

Die Komplexliganden werden bevorzugt in FLC-Mischungen eingesetzt, die als chirale Komponenten Oxiranether- und/oder Oxiranester- und/oder Dioxolan-Derivate enthalten. Von den chiralen Dotierstoffen mit zwei Chiralitätszentren eignen sich sowohl die cis- als auch die trans-Konfigurierten (s. DE-A 36 33 968 und DE-A 37 18 174). Weitere Dotierstoffe, die sich ebenfalls für den Einsatz mit den erfindungsgemäß eingesetzten Komplexliganden eignen, sind beschrieben in DE-A 39 07 601, DE-A 38 32 502, DE-A 38 32 503, DE-A 38 27 599, DE-A 37 13 273, DE-A 37 03 228, DE-A 36 30 933, DE-A 36 18 213, DE-A 36 17 826 sowie DE-A 36 20 049.

Da die erfindungsgemäß verwendeten Komplexliganden den Einsatz von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen mit hohen spontanen Polarisierungen ermöglichen und sich diese durch besonders geringe Schaltzeiten auszeichnen, werden die Komplexliganden bevorzugt in FLC-Mischungen mit einer spontanen Polarisation $> 30 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$ verwendet, wie sie z. B. in DE-A 39 09 354 beschrieben sind.

Es hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Komplexliganden stets zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führen. Diese ist besonders ausgeprägt, wenn als Komplexliganden Kryptanden eingesetzt werden. In diesem Fall werden auch die optische Hysteresis und die Twistzustände besonders effizient beseitigt.

Werden die FLC-Lichtventile im Multiplexverfahren angesteuert, so stellt das Verhältnis (=Bias) von Zeilen- zu Spaltenspannung (Datenpulshöhe) eine wichtige Größe dar, die den Kontrast im Betrieb entscheidend beeinflusst (siehe T. Harada et al., Japan Display Conference 1986). Dabei erweisen sich hohe Bias-Werte als besonders günstig. Von den erfindungsgemäßen Komplexliganden führen nun insbesondere die Kryptanden zu außergewöhnlich hohen Bias-Werten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten in einer weiteren Ausführungsform mehrere unterschiedliche Komplexliganden, wobei die verschiedenen Komplexliganden jeweils bestimmte Kationen bevorzugt komplexieren können (Zur Frage der Selektivität siehe z. B. M. Hiraoka, Crown Compounds - Their characteristics and applications, Kodansha Ltd., Tokyo, 1982, p.67 ff.). In der FLC-Mischung sind hierbei insgesamt wiederum 0,01 bis 10 Mol-% an Komplexliganden enthalten. Da durch die Einbringung der Komplexliganden oft Probleme mit der Löslichkeit in der FLC-Mischung oder mit der Beeinflussung der flüssigkristallinen Phasen verbunden sind, kann es zum problemlosen Einsatz der Komplexliganden von Vorteil sein, bevorzugt Gemische aus Coronanden und Kryptanden zu verwenden. Auch in diesen Fall werden insgesamt 0,01 bis 10 Mol-% eingesetzt.

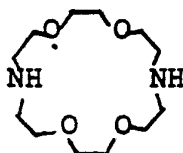
Zur Orientierung des Flüssigkristalls werden im allgemeinen organische Materialien eingesetzt, die ein Polyimid oder ein Polyamid als Grundkomponente enthalten (vgl. hierzu Mol. Cryst. Liq. Cryst. 109, I (1984)). Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine Orientierungsschicht bestehend aus SiO_2 für die erfindungsgemäßen FLC-Mischungen besonders geeignet ist. Die SiO_2 -Filme werden bevorzugt durch Aufschleudern oder Sprühen bzw. durch Eintauchen in Silizium-organische Verbindungen und anschließende thermische Behandlung bei 100 bis 400°C erhalten. Das Orientierungsvermögen der SiO_2 -Filme wird auf konventionelle Weise durch Reiben des Films erreicht (vgl. hierzu DE-A-28 52 395, EP-A 0 046 401, DE-A 27 22 900). Ein weiterer Vorteil der geriebenen SiO_2 -Filme ist die deutlich verbesserte Isolationsfähigkeit im Vergleich zu Polyimiden und die hohe Transparenz auch bei großer Schichtdicke.

Die beschriebenen Mischungen eignen sich in besonderem Maße als Komponenten für Flüssigkristall-, Schalt- und Anzeigevorrichtungen, wie sie eingangs beschrieben wurden.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

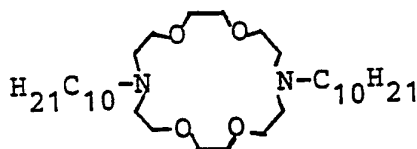
Beispiele

In den folgenden Beispielen werden die Kryptanden und Coronanden in Konzentrationen von 0,5 Mol-% bis 1,5 Mol-% eingesetzt. Als Beispiele für Coronanden bzw. Kryptanden dienen die nachfolgenden Verbindungen K1 bis K12.



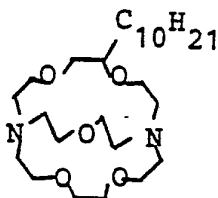
K1

1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan
(Kryptofix® 22)



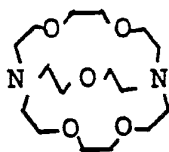
K2

4,13-Didecyl-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazacyclooctadecan
(Kryptofix® 22 DD)



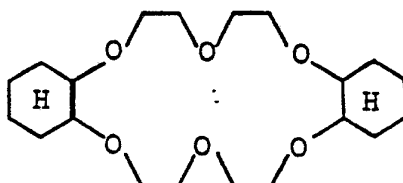
K3

5-Decyl-4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]-tricosan
(Kryptofix® 221D)



K4

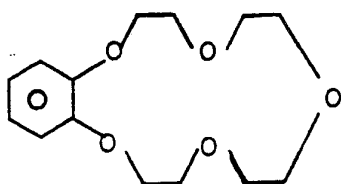
4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.5]-tricosan
(Kryptofix® 221)



K5

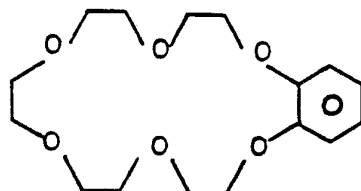
2,5,8,15,18,21-Hexaoxatricyclo[20.4.0.0.^{9,14}]hexacosan

21



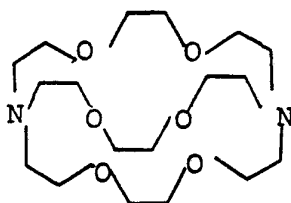
K6

5 1,4,7,10,13-Pentaoxa[13]orthocyclophan

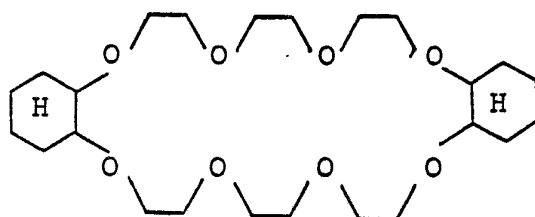


K7

10 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa[16]orthocyclophan



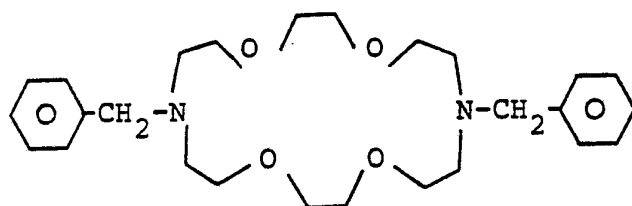
K8

15 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan
(Kryptofix® 222)

K9

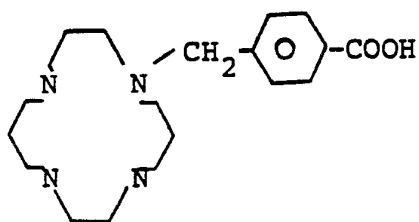
20 2,5,8,11,18,21,24,27-Octaoxatricyclo[26.4.0.0.^{12,17}]dotriacontan

25



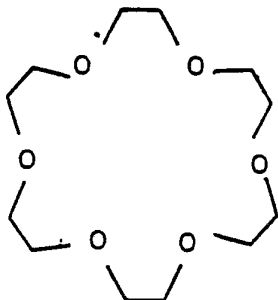
K10

30 4,13-Dibenzyl-1,7,10,16-tetraoxa-4,13-diazabicyclooctadecan



K11

1-[4-Carboxyl-benzyl]-1,4,7,11-tetraza-cyclotetradecan

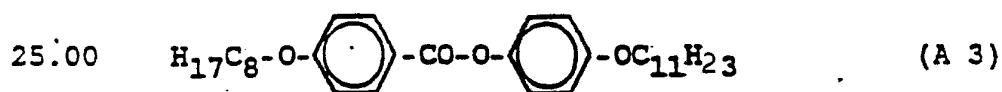
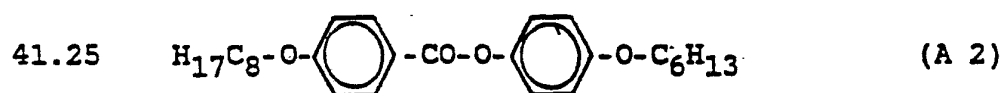
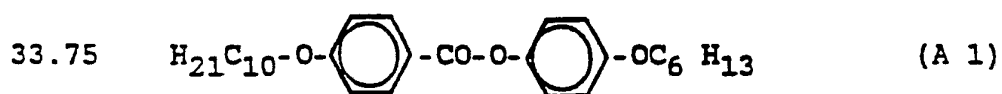


K12

1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan
(18-Krone-6)

In den Beispielen werden drei Flüssigkristall-Grundmischungen A, B und C, verschiedene chirale Dotierstoffe sowie eine FLC-Mischung, die einen Farbstoff enthält (guest-host-System) eingesetzt.

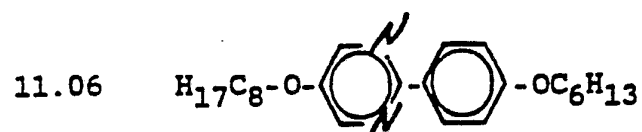
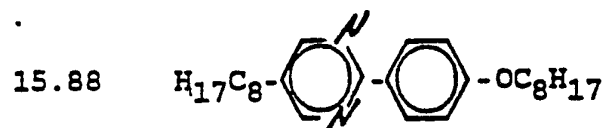
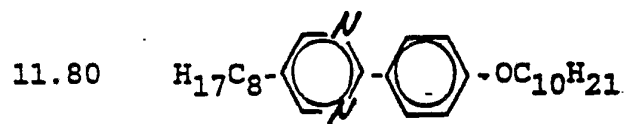
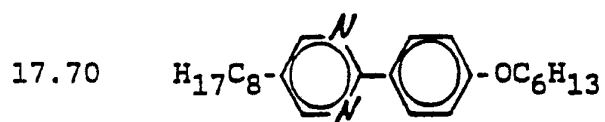
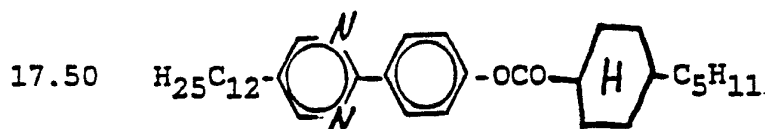
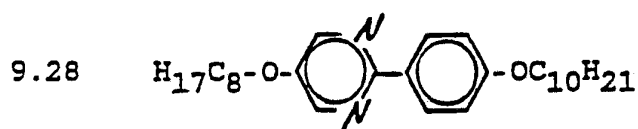
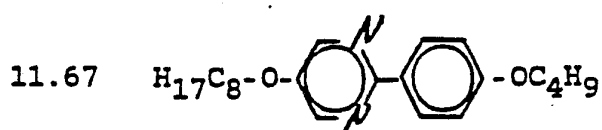
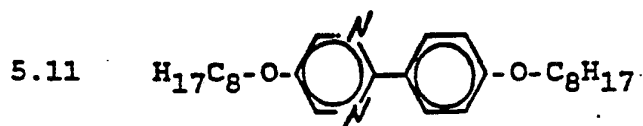
Die LC-Mischung A enthält folgende drei Komponenten (in Mol-%):



Die Mischung zeigt folgende Phasenfolge:

S_c 72 S_A 74 N 88 I

5 Die LC-Mischung B enthält folgende acht Komponenten (in Mol-%):

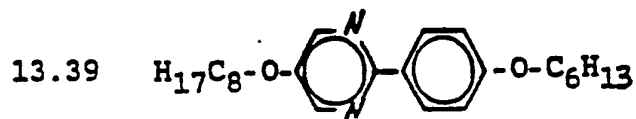


Die Mischung zeigt folgende Phasenfolge:

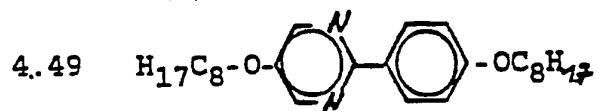
S_c 69 S_A 76 N 92 I

Die LC-Mischung C enthält folgende acht Komponenten (in Mol-%)

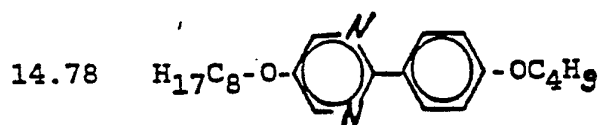
5



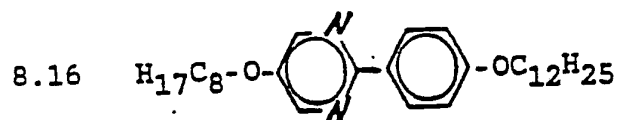
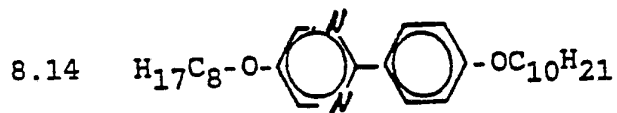
10



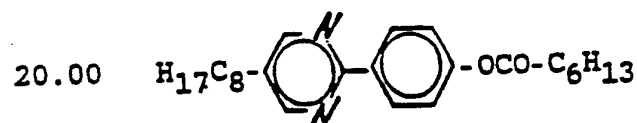
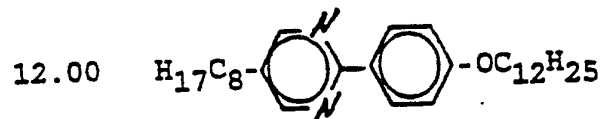
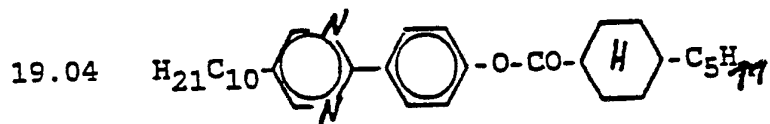
15



20



25

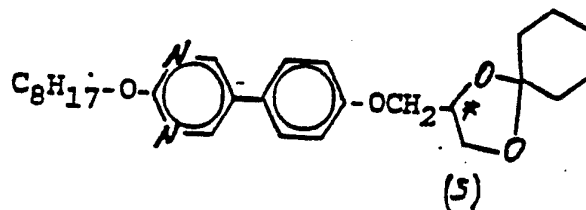


Die Mischung zeigt folgende Phasenfolge

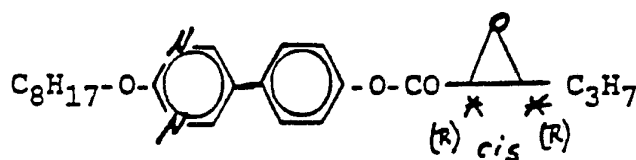
S_c 71 S_A 78 N 93 I

5 Als Beispiele für Dotierstoffe werden folgende Verbindungen eingesetzt:

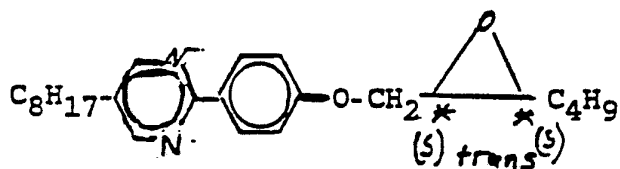
Dotierstoff D 1



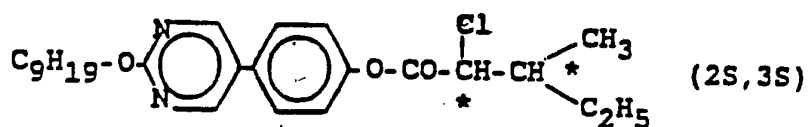
15 Dotierstoff D2



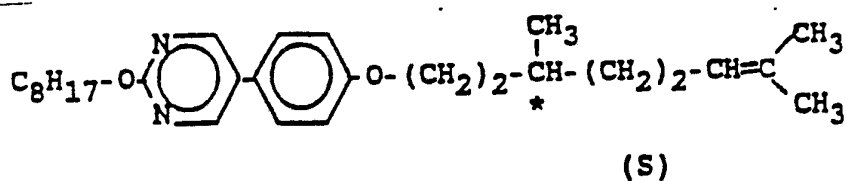
20 Dotierstoff D 3



25 Dotierstoff D4



30 Dotierstoff D5



Aus den genannten LC-Grundmischungen, Dotierstoffen und Zusatzstoffen K1 bis K12 wurden unter Berücksichtigung der vorstehenden Daten die folgenden erfindungsgemäßen Beispiele erstellt:

5 Beispiel 1

Wie eingangs beschrieben, führen Twist-Zustände zu einer starken Kontrastverminderung, insbesondere dadurch, daß der lichtsperrende Zustand eine beträchtliche Aufhellung erfährt. Im Vergleich zu uniformen Zuständen
10 besitzen Twist-Zustände zudem einen kleineren Winkel ($2 \theta_{\text{eff}}$) zwischen beiden Schaltzuständen. Da die Transmission des hellen Schaltzustands proportional zu $\sin^2 (4 \theta_{\text{eff}})$ ist und $2 \theta_{\text{eff}}$ idealerweise 45° betragen sollte, nimmt mit kleinem $2 \theta_{\text{eff}}$ auch die Helligkeit eines Displays ab. In der "Chevron"-Textur erhält man im Vergleich mit der "Bookshelf"-Geometrie außerdem eine Reduktion des
15 Schaltwinkels, als Folge der spezifischen Lagenstruktur.

Die Ausbildung von Twist-Zuständen führt nicht nur bei FLC-Mischungen zu kleinen Winkeln zwischen den Memory-Zuständen und grauen Dunkelzuständen, sondern auch bei LC-Mischungen mit achiral, geneigt-smektischen Phasen.

20

Die achirale LC-Mischung A (S_c -Phase) wird zur Unterdrückung von Twist-Zuständen mit 2 Mol-% des Coronanden K5 versetzt und in eine kommerziell erhältliche, mit Elektroden versehene, $2 \mu\text{m}$ dicke Testzelle mit geriebenem Polyimid als Orientierungsschicht (Hersteller E.H.C. Inc., Tokyo) gefüllt. Die
25 Orientierung des Flüssigkristalls erreicht man durch langsames Abkühlen der Testzelle, wobei die in der Einleitung beschriebene Phasenfolge auftritt. Zur Charakterisierung des Effekts wird der Winkel ($2 \theta_{\text{eff}}$) zwischen beiden Memory-Zuständen in der "Chevron"-Textur herangezogen. Gemessen werden die Winkel, indem die gefüllte Testzelle in den Strahlengang eines Polarisationsmikroskops
30 gebracht wird, das mit einem Drehtisch mit Winkelskala ausgestattet ist. Die entsprechenden Winkel der Mischung mit und ohne Coronand sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Durch Zugabe des Coronanden K5 erhöht sich dieser Winkel von 20° auf 28° .

Beispiel 2

Die FLC-Mischung M1 besitzt folgende Zusammensetzung (in mol-%):

5	LC-Mischung B	78,3 %
	Dotierstoff D1	4,7 %
	Dotierstoff D2	9,0 %
	Dotierstoff D3	8,0 %

10 und die Phasenfolge S_C 60 S_A 70 N 89 I mit einer spontanen Polarisierung von $55 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Der effektive Schaltwinkel ($2 \theta_{\text{eff}}$), die Transmission des Hell- und Dunkelzustandes und der optische Kontrast werden für verschiedene Kryptanden und Coronanden, die der FLC-Mischung M1 in jeweils 1 Mol-% zugesetzt wurden, untersucht. Dazu befindet sich die mit Elektroden versehene Meßzelle (Hersteller E.H.C. Inc., Tokyo) mit der entsprechenden FLC-Mischung in einem Polarisationsmikroskop, das mit einem Drehtisch ausgestattet ist. Bei Ansteuerung der Zelle kann der effektive Schaltwinkel durch Drehen des Mikroskoptisches zwischen den beiden Schaltzuständen ermittelt werden.

Die Transmission von Hell- und Dunkelzustand wird mit Hilfe einer Photodiode gemessen, die im Strahlengang des Polarisationsmikroskops angebracht ist. Der optische Kontrast errechnet sich über das Verhältnis der Transmission von Hell- und Dunkelzustand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach Zugabe der entsprechenden Kryptanden bzw. Coronanden zeigt die FLC-Mischung M1 deutlich bessere Eigenschaften, was sich in den entsprechenden Meßergebnissen widerspiegelt.

Beispiel 3

Die FLC-Mischung M2 hat folgende Zusammensetzung (in Mol-%)

5	LC-Mischung B	84,0 %
	Dotierstoff D1	7,7 %
	Dotierstoff D2	8,3 %

10 und die Phasenfolge $S_c^* 63 S_A^* 73 N^* 81$ I bei einer spontanen Polarisation von $37 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zur Unterdrückung der optischen Hysterese wurde der FLC-Mischung M2 1 Mol-% des Komplexliganden K8 zugesetzt. Nach Zugabe des Kryptanden K8 erhielt man die Phasenfolge $S_c^* 58 S_A^* 71 N^* 78$ I bei einer spontanen Polarisation von $36 \text{ nC}\cdot\text{cm}^{-2}$. Fig. 1 zeigt die optischen Schaltantworten der FLC-Mischung M2 mit und ohne Kryptand in $2,1 \mu\text{m}$ dicken Test-Zellen
 15 (Hersteller E.H.C. Inc., Tokyo), die sich in einem Polarisationsmikroskop befinden. Der Schaltvorgang der Testzellen wurde mit Hilfe einer schnellen Photodiode erfaßt. Fig. 1 zeigt die Pulsadressierung (CH1) und die optische Transmission (CH2) einer mit der FLC-Mischung M2 gefüllten Testzelle bei einer Temperatur von 25°C und variablen Pulsabständen. Die linke Seite zeigt die
 20 reine Mischung M2, während die Ergebnisse mit 1 Mol-% Kryptand K8 auf der rechten Seite abgebildet sind.

Bei einer Pulsadressierung bei einer Temperatur von 25°C wurden bipolare Pulse einer Gesamtbreite von $200 \mu\text{s}$ und einer Höhe von $4 \text{ V}/\mu\text{m}$ verwendet. Die
 25 Zwischenräume zwischen den Pulsen betrugen a) 1000 ms , b) 100 ms und c) 20 ms . Man erkennt deutlich, daß die FLC-Mischung, die den Kryptanden K8 enthält (rechte Seite der Fig. 1), ein verbessertes Schaltverhalten zeigt und auch für große Pulsabstände noch schaltbar ist (a). Auf korrespondierenden mikroskopischen Aufnahmen der Testzellen (Fig. 2) sind im Fall der FLC-Mischung M2 nichtschaltende Bereiche zu sehen, die bei Zugabe von K8 nur in
 30 deutlich vermindertem Ausmaß auftreten. Fig. 2 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Testzellen gefüllt mit der FLC-Mischung M2 (linke Seite) und der FLC-Mischung M2, die zusätzlich 1 Mol-% des Kryptanden K8 enthält (rechte Seite). a) zeigt den stabilen Dunkelzustand und b) den stabilen Hellzustand. Die

konstanten Parameter lauten: Feldstärke 4 V/ μ m, Pulsbreite 200 μ s, Pulsabstand 50 ms bei einer Temperatur von 25°C.

Folgendes Testverfahren diente dazu, mit den verwendeten Testzellen eine Meßgröße für das Auftreten von "Geisterbildern" in den FLC-Displays zu erhalten:

Es werden bipolare Pulse gleicher Polaritätsabfolge einer Gesamtbreite von 200 μ s und einer Höhe von 4 V/ μ m verwendet. Der Pulsabstand beträgt 20 ms. Die Polaritätsabfolge wechselt alle 5 Sekunden. Fig. 3 zeigt das Schaltverhalten bei Verwendung bipolarer Pulse gleicher Polaritätsabfolge, die nach fünf Sekunden wechselt. Auch bei dieser Pulsadressierung ist der Vorteil der erfindungsgemäßen FLC-Mischung zu erkennen, der sich darin äußert, daß das Umschalten von Hell nach Dunkel und umgekehrt sehr schnell und ohne das störende Auftreten sogenannter Nachzieheffekte erfolgt. Wiederum ist die optische Transmission einer mit der FLC-Mischung gefüllten Testzelle bei einer Temperatur von 25°C gegen die Zeit aufgetragen. a) FLC-Mischung M2, b) FLC-Mischung M2 mit 1 Mol-% des Kryptanden K8.

Beispiel 4

Die FLC-Mischung M3 hat folgende Zusammensetzung (in Mol-%)

LC-Mischung C	91,7
Dotierstoff D4	7,0
Dotierstoff D5	1,3

und die Phasenfolge S_0 69 S_A 75 N 82 I. Sie weist eine spontane Polarisation von -9,6 nC·cm⁻² auf.

Das oben beschriebene Testschema zur Charakterisierung der "Geisterbilder" zeigte auch bei diesem Beispiel deutlich die Vorteile des erfindungsgemäßen Einsatzes von Komplexliganden für Ionen, was in Fig. 4 in analoger Weise wie in Fig. 3 dargestellt ist.

Die optische Transmission einer mit der FLC-Mischung M3 gefüllten Testzelle bei einer Temperatur von 25°C ist gegen die Zeit aufgetragen. Es werden bipolare Pulse gleicher Polaritätsabfolge einer Gesamtbreite von 200 μ s und einer Höhe von 12 V/ μ m verwendet. Der Pulsabstand beträgt 20 ms. Die Polaritätsabfolge wechselt alle 5 Sekunden a) FLC-Mischung M3, b) FLC-Mischung M3 mit 1 Mol-% des Komplexliganden K8. Auch hier erfolgt das Umschalten von Dunkel nach Hell sofort und ohne Nachzieheffekte im Vergleich zu der FLC-Mischung M3, die keinen Komplexliganden enthält.

10 Beispiel 5

Die FLC-Mischung M4 besitzt folgende Zusammensetzung (in Mol-%):

	LC-Mischung C	87,67 %
15	Dotierstoff D1	4,53 %
	Dotierstoff D2	2,70 %
	Dotierstoff D3	5,10 %

und die Phasenfolge $S_c^* 61 \ S_A^* 69 \ N^* 85 \ I$ mit einer spontanen Polarisierung von 30 nC $\cdot$ cm $^{-2}$.

Der FLC-Mischung M4 werden die Kryptanden bzw. Coronanden K8 (0,5 Mol-%) und K5 (1,5 Mol-%) zugesetzt (Mischung M4'). Die verwendeten Testzellen (eigener Zellenmusterbau) sind sowohl mit einem konventionellen Polyimid als auch mit einem teilfluorierten Polyimid als Orientierungsmaterial beschichtet.

Zur Beurteilung der erfindungsgemäßen Mischungen dienen der effektive Schaltwinkel, die Transmission des Hell- und Dunkelzustandes sowie der optische Kontrast.

30

Tabelle 3 zeigt den Vergleich der FLC-Mischung M4 mit der modifizierten FLC-Mischung (M4'). Der effektive Tiltwinkel und die damit verbundene Transmission des Hellzustandes nehmen deutlich zu. Aber auch die Transmission des Dunkelzustandes verringert sich signifikant, wodurch insgesamt eine drastische

Steigerung des optischen Kontrasts zustande kommt. Behandelt man FLC-Zellen mit elektrischen Wechselfeldern bestimmter Feldstärke und Frequenz (z. B. 10 Hz, 15 V/ μ m), so kann eine Änderung der smektischen Lagenstruktur erzielt werden, ("Bookshelf"-Geometrie siehe Dübal et al. in "Proceedings of the 6th International Symposium on Electrets", Oxford, England 1988 Eds. D.K. Das-Gypta and A.W. Pattullo), die sich durch einen Schaltwinkel auszeichnet, der nahe bei 45° liegt. Mit dieser Textur läßt sich also eine Transmission des Hellzustands von nahezu 100 % erzielen. Die Ergebnisse der FLC-Mischung M4 mit und ohne Coronanden bzw. Kryptanden sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Auch hier ist eine deutliche Verbesserung des Dunkelzustands und somit des optischen Kontrasts zu erkennen.

Die FLC-Mischung M4 und die modifizierte FLC-Mischung M4' werden in zwei gleiche, kommerziell erhältliche, mit Elektroden versehene FLC-Zellen (der Firma E.H.C.) gefüllt, deren Orientierungsschichten beidseitig aus SiO_x (83° Schrägbedampfung) bestehen.

Die Zellen werden bei Raumtemperatur alternierenden bipolaren elektrischen Pulsen der Gesamtdauer von 1 ms unterworfen. Ab einer bestimmten kritischen Pulsamplitude (Feldstärke) schaltet die mit der erfindungsgemäßen Mischung gefüllte Zelle zwischen den bekannten bistabilen und uniformen Schaltzuständen hin und her. Bei der Vergleichszelle (nur M4) dagegen treten bei diesen Amplituden zwei Twistzustände auf, die sich in ihrem optischen Transmissionsvermögen kaum unterscheiden und deshalb keinen guten Kontrast bilden.

Erst bei sehr viel höheren Amplituden schaltet auch die Vergleichszelle (FLC-Mischung M4 ohne Zusätze) mit hohem Kontrast zwischen zwei uniformen Zuständen; jedoch erreicht auch hier der Kontrast nicht den Wert der erfindungsgemäßen Mischung. Die vergleichende Gegenüberstellung ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Der Kontrast (CR) ist gegen die Feldstärke E (in V/ μ m) aufgetragen. Die Kurve (a) entspricht der erfindungsgemäßen FLC-Mischung, die Kurve (b) der FLC-Mischung M4 ohne Zusatz von Kryptanden bzw. Coronanden.

Beispiel 6

Der FLC-Mischung M4 werden jeweils 1 Mol-% der Komplexliganden K5 (FLC-Mischung 6A), K8 (FLC-Mischung 6B) und K12 (FLC-Mischung 6C) zugesetzt.

5 Zur Charakterisierung des "Geisterbild"-Verhaltens wird das in Beispiel 3 beschriebene Testschema verwendet. Das Umschalten von Hell nach Dunkel (in der "Chevon"-Geometrie) sollte sehr schnell und ohne Nachzieheffekte erfolgen. Die Zeitkonstante, mit der sich der helle Speicherzustand bei Schalten von Dunkel nach Hell einstellt, kann als charakteristische Größe zur Beurteilung eines
10 Komplexliganden herangezogen werden. In Tabelle 5 ist die relative Effektivität der Komplexliganden K5, K8 und K12 in der Testmischung M4 zusammengefaßt. Dabei wurde die Wirkung von K8 (Zeitkonstante des Schaltens) auf eins festgelegt.

Tabelle 5

FLC-Mischung	Effektivität
6A	0,18
6B	1,00
6C	0,60

Die Tabelle zeigt deutlich, daß die Kryptanden zur Vermeidung einer optischen Hysterese besonders geeignet sind.

Beispiel 7 ("guest-host"-Zelle) (Farbstoff-Zelle)

Eine erfindungsgemäße ferroelektrische Mischung M5 besteht aus folgenden 14 Komponenten (in Gew.-%):

33

		11,8
5		9,1
		11,4
10		7,7
		3,8
15		7,6
20		7,4
25		24,6
		5,6
30		2,0
		1,2

34

Verbindung K8	1,5
Verbindung K5	1,5
blauer in LC-Material löslicher dichroitischer Farbstoff	4,8

5

und weist folgende Phasen auf (in °C):

X -4,5 S_c 66,3 S_A 69,6 N 94 I

10

Diese Mischung wird in eine Zelle (3,4 µm innerer Scheibenabstand) mit parallel geriebenen Orientierungsschichten aus Polyimid gefüllt und ca. 3 Minuten lang einer Feldbehandlung mit Rechteckpulsen einer Frequenz von 10 Hz und einer Feldstärke ± 10 V/µm unterzogen.

15

Unter einem Durchlichtmikroskop wird eine Polarisationsfolie so zur thermostatisierten Zelle orientiert, daß eine minimale Lichttransmission vorliegt (Polarisator und Vorzugsorientierung der Moleküle sind gekreuzt). Nach einem Schaltimpuls (8 V/µm 500 µs) nehmen die Moleküle eine um 47° gedrehte Lage zu dieser Position ein und das Licht wird schwächer absorbiert.

20

Um die Beleuchtung auf den Farbstoff abzustimmen, wird bei der Kontrastmessung ein Filter verwendet (Hersteller: Schott: 75760/632 nm). Der Kontrast, d. h. das Verhältnis der Transmission von Hellzustand zu Dunkelzustand wird mit einer Photodiode gemessen und liegt bei dieser Zelle bei 24 zu 1.

25

Als Vergleichsbeispiel wurde eine mit Polyimid beschichtete Zelle (3,0 µm innerer Scheibenabstand) mit einer Mischung gefüllt, die sich von der erfindungsgemäßen Mischung nur dadurch unterscheidet, daß sie keinen Coronanden bzw. Kryptanden enthält.

30

Der nach der zuvor beschriebenen Weise ermittelte Kontrast dieser Mischung liegt bei 11 zu 1. Die Verwendung von Komplexbildner führt demnach zu einer deutlichen Verbesserung des Kontrastes.

Dieses Beispiel belegt, daß Coronanden bzw. Kryptanden in LC-Mischungen mit Farbstoffen für die Anwendung in "guest host"-Displays zu einer deutlichen Verbesserung führen.

5 Beispiel 8

Zum Nachweis der vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen FLC-Mischung in Verbindung mit SiO₂-Orientierungsschichten wurden eigene Testzellen hergestellt. Dazu wurden Glasplatten, die mit einer 4 x 4 mm² große
10 Elektrodenfläche aus Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtet waren, mit einer wäßrigen Tensid-Lösung und anschließend mit Alkohol gereinigt und danach mit einer verdünnten Si-organischen Verbindung beschichtet. Das Aufbringen wurde mit einem "Spin-Coater" durchgeführt, kann aber auch mit anderen Methoden, z. B. Druck- oder Tauchverfahren, erfolgen. Die ca. 20 nm dicke Schicht wurde bei
15 einer Temperatur von ca. 250°C getempert und anschließend mit einem samtartigen Stoff gerieben. Die so erhaltenen Gläser werden zu Testzellen zusammengeklebt. Als Ausgangsverbindungen für die Orientierungsschichten diente ein SiO₂-enthaltendes Material wie beispielsweise @Liquicoat (Hersteller: Merck, Darmstadt) und @Silan-TPN (Hersteller: Wacker Chemie, München). Die
20 selbst hergestellten Testzellen wurden mit konventionellen Testzellen (Hersteller E.H.C. Inc., Tokyo) mit einer Polyimid-Orientierungsschicht verglichen. Dazu wurde die FLC-Testmischung M4 verwendet, der 1,5 Mol-% K8 zugesetzt wurden. Zur Beurteilung der erfindungsgemäßen Mischungen in Verbindung mit einer SiO₂-Orientierungsschicht dienen die Transmission des Hell- und
25 Dunkelzustands, der optische Kontrast, der Schaltwinkel $2\theta_{off}$ sowie der maximal mögliche Bias (Verhältnis von Zeilen- zu Datenspannung). Die Ergebnisse für die "Chevron"- und "Bookshelf"-Geometrie sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. Gegenüber konventionellem Polyimid erhält man mit SiO₂-Orientierungsschichten und den erfindungsgemäßen FLC-Mischungen einen deutlich höheren Kontrast.
30 Ein weiterer Vorteil liegt in der besseren Isolationsfähigkeit von SiO₂-Schichten, da elektrische Kurzschlüsse ein ernstzunehmendes Problem darstellen.

Tabelle 1 Vergleich des effektiven Schaltwinkels bei LC-Grundmischung A und bei erfindungsgemäßer Mischung (A + Coronand)

	LC-Mischung A	LC-Mischung A + 2 Mol-% K5
5		
	20	28
$2 \theta_{\text{eff}}$ [°C]		

10

37

Tabelle 2

5	Komplexligand	FLC-Mischung M1 mit jeweils 1 Mol-% Coronand bzw. Kryptand									
		ohne	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K9	K10 K11
	$2 \theta_{\text{eff}} [^\circ]$	15	24	22	22	20	22	20	22	24	23 20
10	Transmission	8,0	1,9	1,1	2,0	3,6	0,7	2,5	1,0	0,2	1,5 0,6
	Dunkel (%)										
15	Transmission	28	55	51	50	43	49	43	48	58	53 42
	Hell (%)										
	Kontrast	3,5	29	46	25	12	70	17	48	290	35 70

37

38

Tabelle 3 FLC-Mischung M4 mit/ohne Coronand bzw. Kryptand in der "Chevron"-Geometrie
(Die FLC-Mischung M4' unterscheidet sich von M4 durch Zusatz von
0,5 % K8 und 1,5 % K5)

5

	$2 \theta_{off}$ [°]	Testzellen mit Polyimid als Orientierungsschicht		Testzellen mit fluoriertem Polyimid als Orientierungsschicht	
		M4	M4'	M4	M4'
10		14	23	14	28
	Transmission Dunkel (%)	1,9	0,21	4,9	0,4
15		26	44	27	68
	Transmission Hell (%)				
	Kontrast	13	210	5,5	170

38

Tabelle 4 FLC-Mischung mit/ohne Kryptand bzw. Coronand in der "Bookshelf"-Geometrie
(Die FLC-Mischung M4' unterscheidet sich von M4 durch Zusatz von 0,5 % K8 und 1,5 % K5).
Die Testzellen wurden vor der Messung mit einem Rechteckfeld (10 Hz, 30 V) behandelt

5

	2 θ_{eff} [°]	Testzellen mit Polyimid als Orientierungsschicht		Testzellen mit fluoriertem Polyimid als Orientierungsschicht	
		M4	M4'	M4	M4'
10	Transmission Dunkel (%)	50	50	50	50
		2,1	0,9	7,1	0,3
15	Transmission Hell (%)	88	97	88	98
	Kontrast	42	108	12	327

Tabelle 6

Chevron-Geometrie:

5		Testzelle mit Orientierungsschicht		
		Polyimid	@Liquicoat	Silan-TPN
	Transmission Hell (%)	24	25	25
10	Transmission Dunkel (%)	0,6	0,4	0,5
	Kontrast	40	62,5	50
15	maximaler Bias	--	--	--
	$2 \theta_{\text{off}}$	20°	23°	24°

20 Bookshelf-Geometrie:

		Testzelle mit Orientierungsschicht		
		Polyimid	@Liquicoat	Silan-TPN
.25	Transmission Hell (%)	92	94	96
	Transmission Dunkel (%)	2,5	0,8	0,6
30	Kontrast	37	117	160
	maximaler Bias	4	3,5	5
	$2 \theta_{\text{off}}$	53°	52°	52°

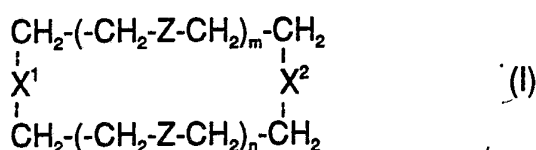
Zu Figur 5

- 5 (a) Der Kontrast (CR) einer mit der erfindungsgemäßen Mischung M4' gefüllten Zelle von E.H.C. mit schräg aufgedampften SiO_x als der Orientierungsschicht ist in Abhängigkeit von der Amplitude (Feldstärke E) der zum Umschalten verwendeten bipolaren Schaltpulse dargestellt.
- 10 (b) Der Kontrast (CR) einer mit der Vergleichsmischung M₄ gefüllten Zelle wird unter den gleichen Bedingungen wie (a) gezeigt.

Patentansprüche

- 5 1. Ferroelektrische Flüssigkristallmischung bestehend aus mindestens zwei Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß sie als eine Komponente mindestens einen Komplexliganden für Ionen enthält.
- 10 2. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Komplexliganden für Kationen enthält.
3. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden elektrisch neutrale Verbindungen sind.
- 15 4. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden Kationen komplexieren und mindestens zwei Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefel- und/oder Phosphor-Donorzentren aufweisen.
- 20 5. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden medio- oder makrocyclische Verbindungen darstellen.
6. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden Kryptanden sind.
- 25 7. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden Coronanden sind.
8. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden Podanden sind.
- 30 9. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden bicyclische Verbindungen sind, die mindestens zwei Stickstoffatome enthalten.

10. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden bicyclische oder tricyclische Verbindungen sind.
- 5 11. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexliganden bicyclische oder tricyclische Verbindungen sind, die mindestens zwei Stickstoffatome sowie mindestens vier Sauerstoffatome enthalten.
- 10 12. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei verschiedene Komplexliganden für Ionen enthält.
13. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens einen Komplexliganden für Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen
- 15 enthält.
14. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens zwei verschiedene Komplexliganden für unterschiedliche Kationen enthält.
- 20 15. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexliganden eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält,



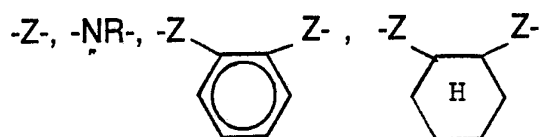
wobei

-Z- -O- oder -S-,

m,n ganze Zahlen größer Null sind, wobei

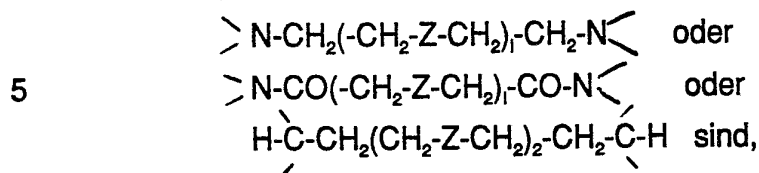
m+n = 2 bis 6 ist,

-X¹-, -X²- gleich oder verschieden



oder

-X¹-, -X²- zusammen

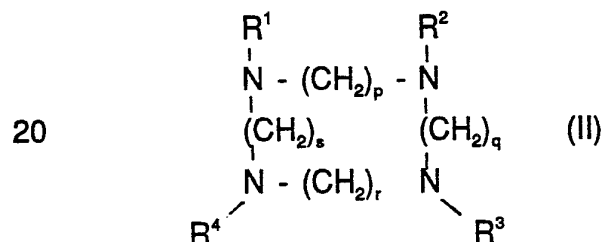


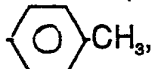
wobei

10 -R -Alkyl oder -Alkyloxy mit 1 bis 15 C-Atomen, -Phenyl, -Benzyl oder -Benzoyl und

l 1 oder 2 bedeuten.

15 16. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komplexligenanden eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) enthält



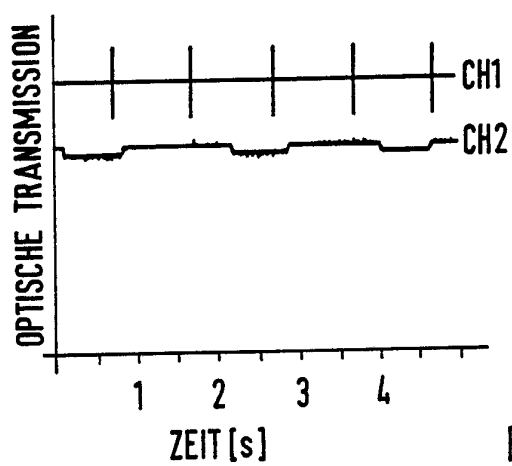
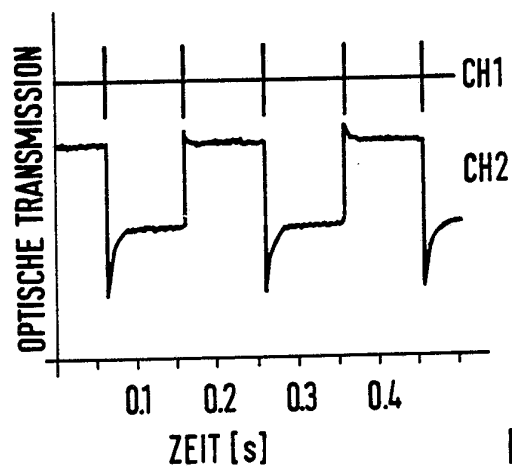
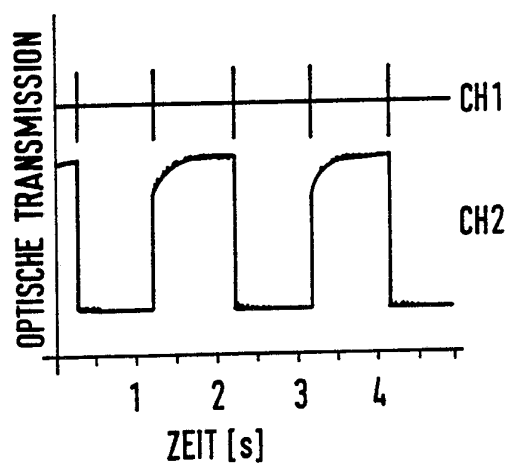
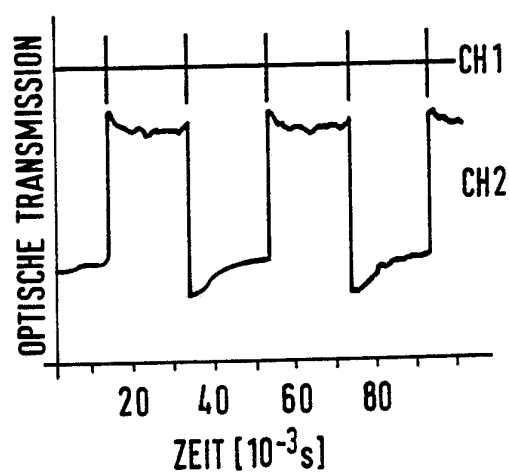
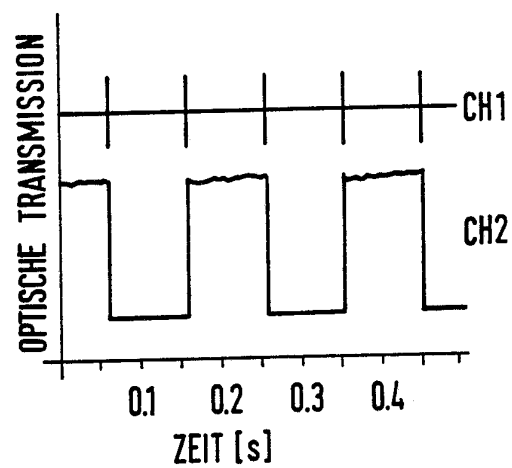
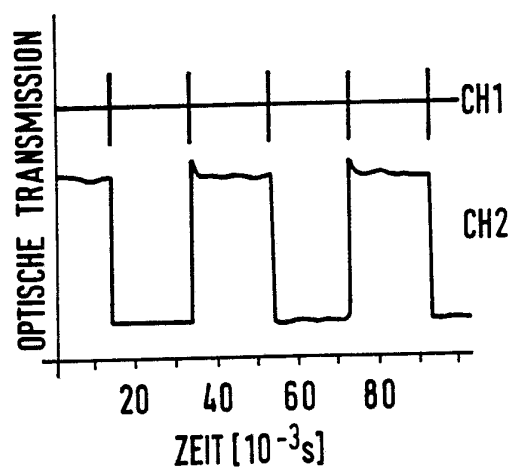
25 wobei -R¹, -R², -R³ und -R⁴ unabhängig voneinander -H, -(C₁-C₁₂)Alkyl, , , -CH₂--COOH oder -CH₂- bedeuten und p, q, r, s unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 2 bis 4, wobei p+q+r+s = 8 bis 16 ist, bedeuten.

30 17. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 10 Mol-% mindestens eines Komplexligenanden enthält.

18. FLC-Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine spontane Polarisierung von mindestens 35 nC·cm⁻² aufweist.

19. Verwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen gemäß Anspruch 1 in elektrooptischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen.
- 5 20. Verwendung von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen gemäß Anspruch 1 in SS-FLC-Zellen mit einer Schichtdicke von 1 bis 10 μm .
- 10 21. Flüssigkristall-Schalt- und -Anzeigevorrichtung enthaltend ein ferroelektrisches flüssigkristallines Medium, Trägerplatten, Elektroden, mindestens eine Orientierungsschicht sowie gegebenenfalls zusätzliche Hilfsschichten dadurch gekennzeichnet, daß das ferroelektrische flüssigkristalline Medium eine FLC-Mischung darstellt, die mindestens eine Verbindung enthält, die einen Komplexliganden für Ionen darstellt.
- 15 22. Flüssigkristall-Schalt- und -Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Schalt- und Anzeigevorrichtung eine SSFLC-Zelle mit einer FLC-Schichtdicke von 1 bis 20 μm ist und die FLC-Mischung als Komplexliganden mindestens eine medio- oder makrocyclische Verbindung enthält.
- 20 23. Flüssigkristall-Schalt- und -Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Schalt- und Anzeigevorrichtung eine SSFLC-Zelle mit einer FLC-Schichtdicke von 1 bis 10 μm ist und die FLC-Mischung als Komplexliganden mindestens einen Kryptanden und/oder Coronanden enthält.
- 25 24. Flüssigkristall-Schalt- und -Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Orientierungsschicht aus einem SiO_2 -enthaltenden Material besteht.

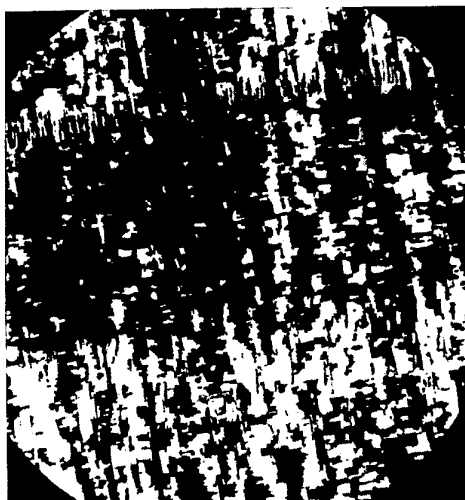
1/5

Fig. 1aFig. 1bFig. 1cFig. 1

2/5

DUNKELZUSTAND

OHNE KOMPLEXLIGAND



MIT KOMPLEXLIGAND

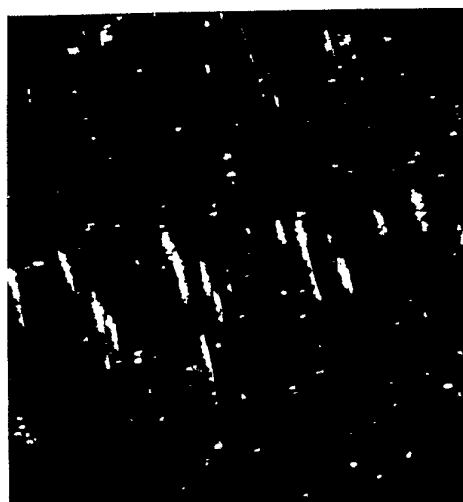
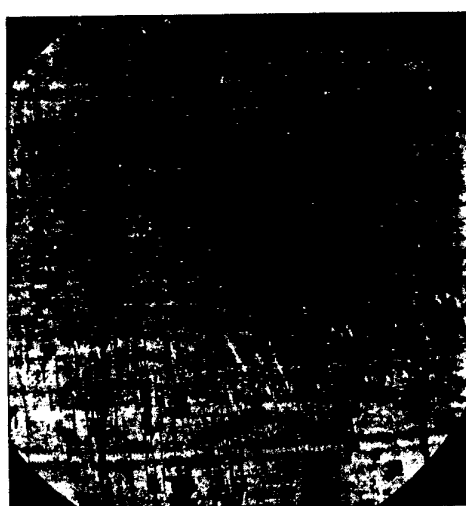


Fig. 2a

HELLZUSTAND

OHNE KOMPLEXLIGAND



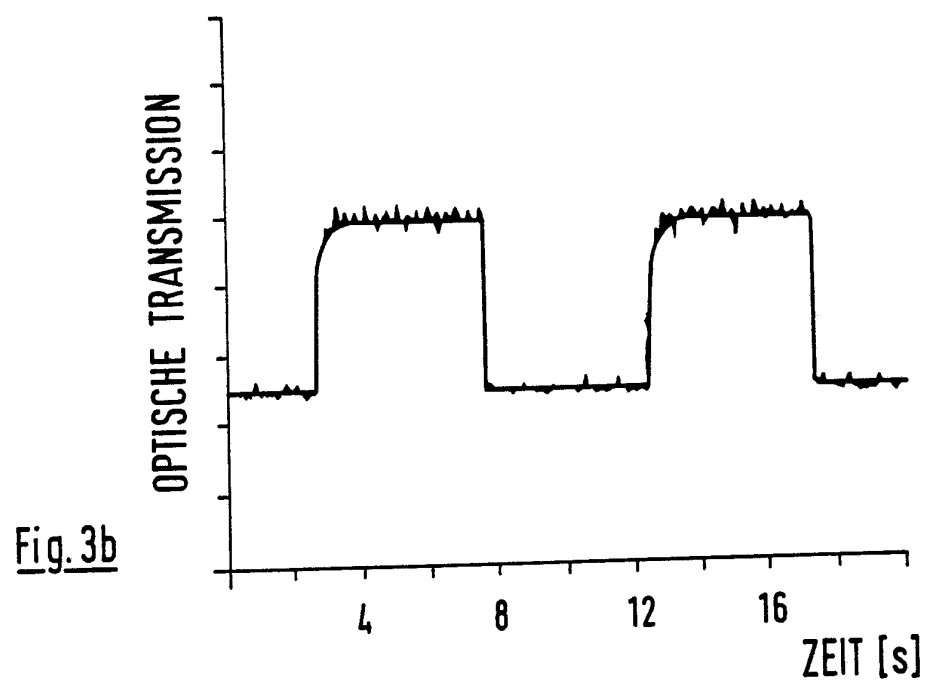
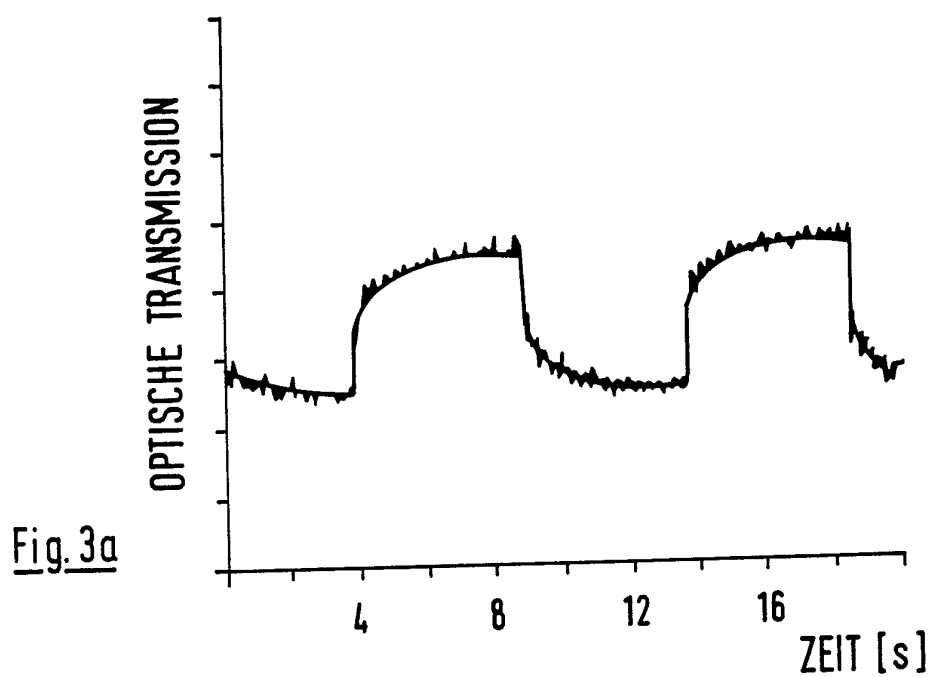
MIT KOMPLEXLIGAND



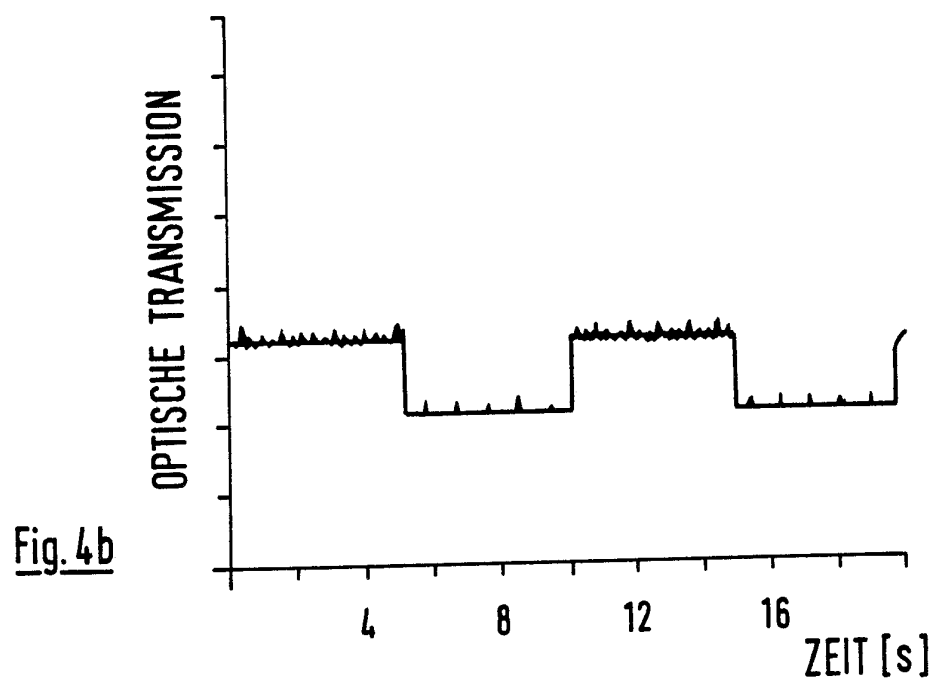
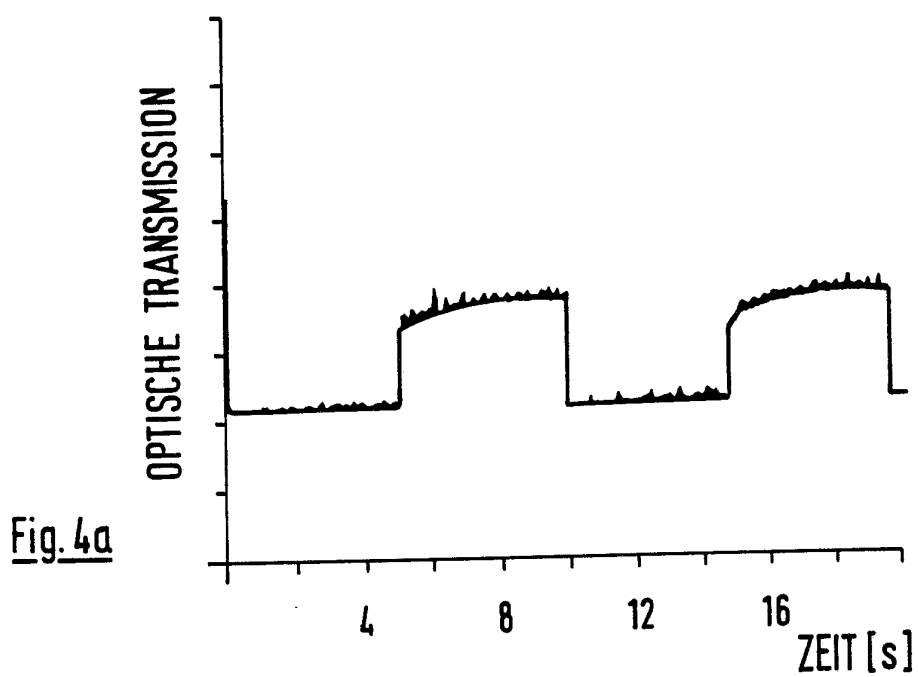
Fig. 2b

Fig. 2

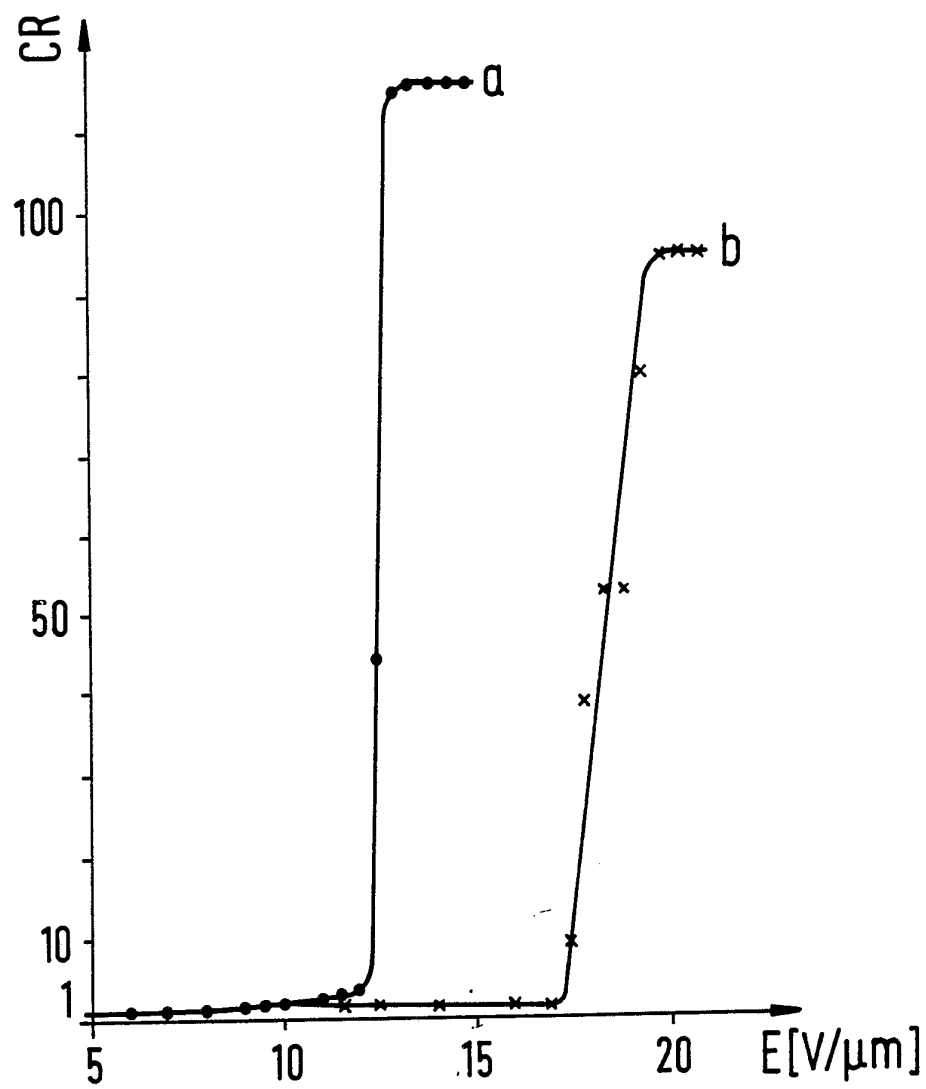
3/5

Fig. 3

4/5

Fig. 4

5/5

Fig. 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/02018

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ : C 09 K 19/52		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵ :	C 09 K	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P, X	EP, A2, 0385688 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 5 September 1990 see the whole document --	1-5, 7, 8, 15, 17, 19-24
P, X	EP, A2, 0387561 (NOKIA UNTERHALTUNGSELEKTRONIK) 19 September 1990, see the whole document --	1-11, 13, 15, 19, 21
X	DE, A1, 2637430 (MERCK PATENT GMBH) 23 February 1978, see the whole document --	1-7, 9-11, 13, 15-17, 19-24
X	DE, C2, 2338281 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 21 February 1974, see the whole document -----	1-5, 7, 13, 15, 17
* Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
20 March 1991 (20.03.91)	8 April 1991 (08.04.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.PCT/EP 90/02018**

SA 42558

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/02/91
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0385688	05/09/90	JP-A- 2225592	07/09/90
EP-A2- 0387561	19/09/90	DE-A- 3908580	20/09/90
DE-A1- 2637430	23/02/78	FR-A- 2344617	14/10/77
		GB-A- 1521673	16/08/78
		JP-A- 52114482	26/09/77
		NL-A- 7702992	20/09/77
		US-A- 4077900	07/03/78
DE-C2- 2338281	07/03/85	FR-A-B- 2194485	01/03/74
		GB-A- 1395678	29/05/75
		US-A- 3814700	04/06/74

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02018

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben); ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 09 K 19/52		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 K	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P, X	EP, A2, 0385688 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 5 September 1990, siehe Dokument insgesamt --	1-5, 7, 8, 15, 17, 19-24
P, X	EP, A2, 0387561 (NOKIA UNTERHALTUNGSELEKTRONIK) 19 September 1990, siehe Dokument insgesamt --	1-11, 13, 15, 19, 21
X	DE, A1, 2637430 (MERCK PATENT GMBH) 23 Februar 1978, siehe Dokument insgesamt --	1-7, 9-11, 13, 15-17, 19-24
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. März 1991		- 8. 04. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		M. PEIS M. Peis

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE, C2, 2338281 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.) 21 Februar 1974, siehe Dokument insgesamt -- -----	1-5,7, 13,15, 17

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/02018

SA 42558

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/02/91.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0385688	05/09/90	JP-A- 2225592	07/09/90
EP-A2- 0387561	19/09/90	DE-A- 3908580	20/09/90
DE-A1- 2637430	23/02/78	FR-A- 2344617	14/10/77
		GB-A- 1521673	16/08/78
		JP-A- 52114482	26/09/77
		NL-A- 7702992	20/09/77
		US-A- 4077900	07/03/78
DE-C2- 2338281	07/03/85	FR-A-B- 2194485	01/03/74
		GB-A- 1395678	29/05/75
		US-A- 3814700	04/06/74

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82