

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 145 275

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	145 275	(44)	03.12.80	Int. Cl. ³ 3(51)	C 09 K 3/34
(21)	AP C 09 K / 214 820	(22)	06.08.79		
(31)	32350/78	(32)	04.08.78	(33)	GB

(71) siehe (73)

(72) Gray, George W., Prof.; Kelly, Stephen M.; McDonnell, Damien G.; Mosley, Alan, GB

(73) The Secretary of State for Defence in Her Britannic Majesty's Government of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland Whitehall, London, GB

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Flüssigkristallmaterial

(57) Flüssigkristallmaterial, bestehend aus einem Gemisch von Verbindungen, von denen mindestens eine die Formel (I) aufweist, in der bedeuten:

R eine C₁- bis C₁₈-Alkylgruppe,  einen Bicyclo[2.2.2]octan-Ring und n eine ganze Zahl größer 0, vorzugsweise 1 oder 2. Die Verbindungen weisen dabei normalerweise eine flüssigkristalline Phase auf, oder es sind Verbindungen, die normalerweise keine flüssigkristalline Phase besitzen, jedoch in Lösung in anderen Flüssigkristallverbindungen die Flüssigkristalleigenschaften günstig zu beeinflussen ermöglichen, wobei diese einen monotropen oder virtuellen Übergang vom flüssigkristallinen zum isotropen flüssigen Zustand bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes zeigen. Der monotrope oder virtuelle Übergang kann dabei durch rasches Abkühlen der flüssigen Phase oder durch Lösen der Verbindung in einem Material der flüssigkristallinen Phase nachgewiesen werden. Die flüssigkristalline Phase derartiger Materialien kann nematisch, smektisch oder cholesterinisch sein.

214820 -1-

Flüssigkristallmaterial

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Flüssigkristallmaterialien für elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Auf dem Gebiet der Anzeigevorrichtungen besteht die Forderung nach elektrooptischen Vorrichtungen mit geringer Leistungsaufnahme. Vorrichtungen mit Flüssigkristallmaterialien erwiesen sich als zur Erfüllung dieser Forderung geeignet, da sie eine elektrisch schaltbare molekulare Anordnung sowie einen sehr hohen elektrischen Widerstand besitzen; aus diesen Gründen gilt derartigen Vorrichtungen gegenwärtig beträchtliches Interesse.

Es sind bereits zahlreiche Flüssigkristallmaterialien bekannt, einige davon bereits seit relativ langer Zeit. Flüssigkristallmaterialien sind organische Materialien, die eine flüssigkristalline Phase aufweisen, in der die Moleküle über begrenzte Raumbereiche hin in einer geordneten Struktur angeordnet sind. Die Materialien können dabei sowohl Einzelverbindungen als auch Verbindungsgemische darstellen.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, verbesserte Flüssigkeitsmaterialien bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Gemäß der Erfindung enthält das Flüssigkeitsmaterial mindestens eine Flüssigkristallverbindung einer molekularen Struktur der Formel I, in der bedeuten:

R eine C_1 - bis C_{18} -Alkylgruppe,



einen Bicyclo[2.2.2]octan-Ring,



einen Phenylring,

CN eine Cyanogruppe
und

n eine ganze Zahl größer 0, vorzugsweise
1 oder 2.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen demgemäß die in Formel (I) angegebene Molekularstruktur.

Die Alkylgruppe R enthält vorzugsweise weniger als 18 C-Atome, beispielsweise 1 bis 10 C-Atome, und kann gerad-

kettig oder verzweigt sein. Wenn der Substituent R verzweigt ist, kann er ein chirales Zentrum enthalten; in diesem Fall ist die Verbindung optisch aktiv.

n ist vorzugsweise 1 oder 2, so daß entsprechend vorzugsweise Verbindungen der Formeln XIX bzw. XX vorliegen.

Unter Flüssigkristallverbindungen werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die sich in eine der folgenden beiden bekannten Kategorien einordnen lassen:

- (i) Verbindungen, die normalerweise eine flüssigkristalline Phase aufweisen,
sowie
- (ii) Verbindungen, die normalerweise keine flüssigkristalline Phase besitzen, jedoch in Lösung in anderen Flüssigkristallverbindungen die Flüssigkristalleigenschaften bzw. das Flüssigkristallverhalten günstig zu beeinflussen ermöglichen.

Verbindungen der Kategorie (ii) zeigen einen monotropen oder virtuellen Übergang vom flüssigkristallinen zum isotropen flüssigen Zustand bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes ihrer festen Phase. Der monotrope oder virtuelle Übergang kann dabei durch rasches Abkühlen der flüssigen Phase oder durch Lösen der Verbindung in einem Material mit einer flüssigkristallinen Phase nachgewiesen werden, wobei die Veränderung des Übergangs in die isotrope flüssige Phase des Materials durch den Zusatz der betreffenden Verbindung beobachtet und die virtuelle Übergangstemperatur durch Extrapolation berechnet wird.

Verbindungen der Kategorie (ii) können beispielsweise günstig in anderen Flüssigkristallverbindungen gelöst werden, um die Flüssigkristall-Temperaturbereiche der Verbindungen

auszudehnen oder zu ändern oder die molekulare Helixsteigung (im Falle cholesterinischer Flüssigkristalle) zu verändern.

Materialien, die eine flüssigkristalline Phase zeigen und entweder aus einer der oben definierten erfindungsgemäßen Verbindungen bestehen oder diese enthalten, werden demgemäß als erfindungsgemäße Materialien bezeichnet.

Die flüssigkristalline Phase derartiger erfindungsgemäßer Materialien kann nematisch, smektisch oder cholesterinisch sein.

Für eine nematische Phase sollte die erfindungsgemäße Verbindung eine geradkettige Alkylgruppe R aufweisen, während die erfindungsgemäße Verbindung zur Erzielung einer cholesterinischen Phase eine verzweigte Alkylgruppe R mit einem chiralen Zentrum aufweisen sollte.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden vorzugsweise aus der intermediären Bromverbindung R der Formel XXI, beispielsweise auf dem im Reaktionsschema 1 dargestellten Reaktionsweg hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zur Verbesserung ihrer Flüssigkristalleigenschaften, beispielsweise zur Ausdehnung ihres flüssigkristallinen Temperaturbereichs, mit einer oder mehreren anderen erfindungsgemäßen Verbindungen gemischt werden.

Derartige Mischungen sind beispielsweise in der Tabelle 1 aufgeführt, wobei R_1 , R_2 und R_3 Alkylgruppen darstellen und R_1 R_2 ist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise auch mit einer oder mehreren Verbindungen der in der Tabelle 2 aufgeführten Verbindungsklassen gemischt werden,

wobei bedeuten:

R dasselbe wie oben,



einen Cyclohexanring,

X 1,4-Phenylen , 4,4'-Diphenyl
oder 2,6-Naphthyl

Y CN, C₁ - bis C₁₈-Alkyl, C₁- bis C₁₈-Alkoxy
oder
-COO-X-Y¹, wobei Y¹ CN, C₁- bis C₁₈-Alkyl
oder
C₁- bis C₁₈-Alkoxy bedeutet.

Die Erfindung betrifft ferner auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallverbindungen bzw. Flüssigkristallgemische, beispielsweise in Flüssigkristallvorrichtungen, die eine Einrichtung zur Aufnahme eines Bereichs eines erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Materials, ein darin vorgesehenes erfindungsgemäßes Flüssigkristallmaterial sowie eine Einrichtung zur extremen Anregung des flüssigkristallinen Materials, beispielsweise eine Einrichtung zum Anlegen eines elektrischen Feldes, zur Änderung der molekularen Anordnung im flüssigkristallinen Material aufweisen.

Die durch äußere Anregung hervorgerufene Veränderung der molekularen Anordnung kann zur Beeinflussung der Durchlässigkeit des Materials gegenüber elektromagnetischer Strahlung einer interessierenden Wellenlänge herangezogen werden, beispielsweise durch Veränderung der Transmission des Materials oder durch Veränderung der helikalen Ordnung des Materials, wenn dieses optisch aktiv ist.

Nach einem anderen Aspekt der Erfindung enthält eine elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung zwei gegen-

überliegende Platten, von denen eine optisch transparent ist, und eine im Zwischenraum zwischen den Platten eingebrachte Schicht eines erfindungsgemäßen Flüssigkristallmaterials, wobei auf den Innenoberflächen der Platten eine Schicht aus einem leitenden Material aufgebracht ist, um so ein elektrisches Feld an die Schicht anlegen zu können. Die elektrooptische Vorrichtung kann beispielsweise eine Anzeigevorrichtung sein, wie sie etwa in Meßinstrumenten oder anderen Einrichtungen wie Uhren, beispielsweise Armbanduhren u. dgl. herangezogen werden.

Die Vorrichtung kann beispielsweise eine Vorrichtung vom bekannten verdrillt-nematischen Typ oder vom Phasenwechseltyp (Phasenwechsel von cholesterinischen zum nematischen Zustand) sein.

Ausführungsbeispiele:

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Dabei sind folgende Abkürzungen verwendet:

F.	Schmelzpunkt
C-N	Übergangstemperatur vom kristallinen zum nematischen flüssigkristallinen Zustand
N-I	Übergangstemperatur vom nematischen flüssigkristallinen zum isotropen flüssigen Zustand.

Beispiel 1

Das 1-brom-4-alkyl-substituierte Cicyclo[2.2.2]octan, das bei den im folgenden beschriebenen Herstellungsverfahren als Ausgangsprodukt verwendet wird, kann auf einen Weg hergestellt werden, der im Reaktionsschema II dargestellt ist, wobei R wie oben definiert ist.

In dem Schema II bedeuten:

Stufe A1: Herstellung von 3-substituiertem 3-Acetyl-
-1.5-dicyanopentan.

Stufe B1: Herstellung von 3-substituierter 3-Acetyl-
pentan-1.5-dicarbonsäure.

Stufe C1: Herstellung von 4-substituiertem 4-Acetyl-
cyclohexanon.

Stufe D1: Herstellung von 1-substituiertem 4-Hydroxy-
bicyclo[2.2.2]octan-2-on.

Stufe E1: Herstellung von 4-substituiertem 1-Hydroxy-
bicyclo[2.2.2]octan.

Stufe F1: Herstellung von 4-substituiertem 1-Brom-
bicyclo[2.2.2]octan.

Alle sechs obigen Verfahrensstufen können im wesentlichen analog zu Verfahren durchgeführt werden, die für R = Methyl und Äthyl von H.D. Holtz und L.M. Stöck in "The Preparation of 1-Carboxy-4-Substituted Bicyclo[2.2.2]Octanes", J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 5183, beschrieben sind.

Beispiel 2

Herstellung von 4-alkyl-substituiertem 1-(4'-Cyano-4"-diphenyl)-bicyclo[2.2.2]octan auf dem Reaktionsweg des Reaktionsschemas III (R wie oben):
Es bedeuten hierbei:

Stufe A2: Herstellung von 4-substituiertem 1-(4'-Brom-4"-diphenyl)-bicyclo[2.2.2]octan.

Eine Lösung von 4-substituiertem 1-Brom-bicyclo/2.2.2⁷octan (0,0039 Mol) in trockenem Nitrobenzol (15 ml) wird tropfenweise während 30 min unter gutem Rühren zu einer Lösung von zerkleinertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (0,0016 mol) und 4- Bromdiphenyl (0,0116 mol) in trockenem Nitrobenzol (25 ml) unter wasserfreien Bedingungen zugegeben, wobei das Gemisch 5 h auf 80°C gehalten wird. Anschließend wird bei Raumtemperatur weiter gerührt, beispielsweise über Nacht. Danach wird das Gemisch zu einer kleinen Menge eines Salzsäure-Eis-Wasser-Gemisches gegeben und etwa 20 min gerührt. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und zur Entfernung des Lösungsmittels sowie des 4-Bromdiphenyls der Wasserdampfdestillation unterzogen. Der Rückstand wird in Toluol gelöst und die so erhaltene Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wird aus Äthanol und Toluol kristallisiert.

Für R = Pentyl, besitzt das erhaltene Produkt folgende Übergangstemperaturen:

C-N =	192,0°C
N-I =	231,2°C.

Stufe B2: Herstellung von 4-substituiertem 1-(4'-Cyano-4"-diphenyl)-bicyclo/2.2.2⁷octan.

Eine Lösung von 4-substituiertem 1-(4'-Brom-4"-diphenyl)-bicyclo/2.2.2⁷octan (0,0019 mol) in trockenem 1-Methyl-2-pyrrolidinon (6 ml) wird 2 h unter wasserfreien Bedingungen mit wasserfreiem Kupfer(I)cyanid (0,0039 mol) auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlenlassen des Gemischs wird eine Lösung von wasserfreiem Eisen(III)chlorid (0,35 g) in Wasser (5 ml) mit konzentrierter Salzsäure (0,5 ml) zugeetzt. Das Gemisch wird 20 min bei 50°C gerührt und danach mit Wasser (50 ml) versetzt. Das erhaltene Gemisch wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, worauf die ver-

einigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet werden. Die erhaltene Lösung wird filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das erhaltene Produkt wird durch Säulenchromatographie an Silicagel unter Verwendung eines Chloroform-Hexan-Gemischs als Elutionsmittel gereinigt. Schließlich wird aus 2-Methoxyäthanol kristallisiert.

Ein derartiges Produkt ist beispielsweise die Verbindung der Formel XIII.

Übergangstemperaturen:

C-N = 159,7°C

N-I = 269,3°C (vgl. unten Tabelle 2).

Beispiel 3

Herstellung von 4-substituiertem 1-(4'-Cyanophenyl)-f2.2.27octan auf dem Reaktionsweg des Reaktionsschemas IV mit R wie oben:

Stufe A3: Herstellung von 4-substituiertem 1-Phenyl-bicyclo/f2.2.27octan.

Die Herstellung von 4-substituiertem 1-Phenyl-bicyclo/f2.2.27octan kann analog zu der von S. Sotheesware, PhD Thesis, Hull University Library 1967, beschriebene Reaktionsweise durchgeführt werden.

Schmelzpunkt des Produkts mit R = Pentyl: F. = 37°C.

Stufe B3: Herstellung von 4-substituiertem 4'-(1-Bicyclo/f2.2.27octyl)-acetophenon.

Eine Lösung von Acetylchlorid (0,0077 mol) in trockenem Nitrobenzol (3 ml) wird tropfenweise unter gutem Rühren zu einer Lösung von 4-substituiertem 1-Phenyl-bicyclo

[-2.2.27]octan (0,008 mol) und zerkleinertem wasserfreiem Aluminiumchlorid (0,0082 mol) in trockenem Nitrobenzol (7 ml) bei 0°C zugegeben. Die Lösung wird bei Raumtemperatur, beispielsweise über Nacht, weiter gerührt. Anschließend wird die Lösung zu einer kleinen Menge eines Salzsäure-Eis-Wasser-Gemischs zugegeben und 30 min gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der feste Rückstand wird in Chloroform wiederaufgenommen, worauf die resultierende Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet wird. Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum zur Trockne wird ein Feststoff erhalten, der aus einem Methanol-Äthanol-Gemisch umkristallisiert wird.

Schmelzpunkt des Produkts mit R = Pentyl: F. = 81°C.

Stufe C3: Herstellung von 4-substituierter 4'-(1-Bicyclo-[-2.2.27]octyl)-benzoesäure.

Eine durch Auflösen von Brom (0,0168 mol) in einer Lösung von Natriumhydroxid (0,0570 mol) in Wasser (15 ml) bei 0°C hergestellte Natriumhypobromitlösung wird unter gutem Rühren zu einer Lösung des in Stufe B3 hergestellten 4-substituierten 4'-(1-Bicyclo[-2.2.27]octyl)-acetophenons in Dioxan (15 ml) zugegeben. Während der Zugabe sowie bis 30 min danach wird die Temperatur auf 35 bis 40°C gehalten. Anschließend wird überschüssiges Natriumhypobromit durch Zusatz einer Lösung von Natriummetabisulfit in Wasser zersetzt. Nach Zusatz von weiterem Wasser wird das gebildete Bromoform aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wonach das ausgefällte Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

Das Produkt wurde aus einem Methanol-Äthanol-Gemisch umkristallisiert.

Für den Fall R = Pentyl besitzt das Produkt dieser Stufe folgende Übergangstemperaturen:

C-N = 226,7°C

N-I = 288,78°C.

Stufe D3: Herstellung von 4-substituiertem 4'-(1-Bicyclo[2.2.2]octyl)-benzoylchlorid.

Eine Lösung der in Stufe C3 hergestellten 4-substituierten 4'-(Bicyclo[2.2.2]octyl)-benzoesäure (0,0018 mol) in trockenem Toluol (10 ml) wird 1 h unter wasserfreien Bedingungen mit Thionylchlorid (1 ml) am Rückfluß erhitzt und danach abkühlen gelassen. Das Gemisch wird zur Trockne eingedampft und danach nochmals mit wasserfreiem Toluol (10 ml) versetzt. Die resultierende Lösung wird nochmals im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das verbleibende Säurechlorid wird ohne weitere Reinigung in Stufe E3 eingesetzt.

Stufe E3: Herstellung von 4-substituiertem 4'-(Bicyclo[2.2.2]octyl)-benzamid.

Eine Lösung des in Stufe D3 hergestellten Säurechlorids in trockenem Benzol (10 ml) wird tropfenweise unter gutem Rühren zu einer Ammoniaklösung (10 ml, d = 0,88) zugegeben. Der resultierende Niederschlag wird gesammelt, was etwas schwierig ist, danach mit Wasser gewaschen und bei 0°C aus einem Wasser-Äthanol-Gemisch kristallisiert.

Schmelzpunkt des Produkts dieser Stufe für R = Pentyl:
F. = 247,3°C.

Stufe F3: Herstellung von 4-substituiertem 1-(4'-Cyano-phenyl)-[2.2.2]octan.

Eine Lösung von 4-substituiertem 4'-(1-Bicyclo[2.2.2]-octyl)-benzamid (0,0010 mol) in Chloroform (18 ml) wird 1 h mit einer Lösung von Natriumhydroxid (0,0760 mol) in Wasser (3 ml) und 0,02 g Benzyltriäthylammoniumhydroxid gerührt. Danach wird das Gemisch 15 min in einem warmen Wasserbad vorsichtig erhitzt und danach abkühlen gelassen und mit Äther (40 ml) und Wasser (40 ml) versetzt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der feste Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Silicagel unter Verwendung von Chloroform als Elutionsmittel gereinigt und darauf aus Petroläther (Kp 40 bis 60°C) kristallisiert.

Ein Beispiel für das Produkt dieser Stufe ist die Verbindung der Formel XIII mit folgenden Übergangstemperaturen:

$$C-N = 62^{\circ}C$$

$$N-I = 100^{\circ}C \text{ (vgl. unten Tabelle 1).}$$

In den nachstehenden Tabellen sind die Flüssigkristalltemperaturen von erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Gemischen als Beispiele angegeben. Dabei bedeuten:

R	eine n-Alkylgruppe der angegebenen Zusammensetzung,
C-N	die Übergangstemperatur vom kristallinen Feststoff zum nematischen Flüssigkristall ($^{\circ}C$),
C-I	die Übergangstemperatur vom kristallinen Feststoff zum isotropen flüssigen Zustand ($^{\circ}C$) und
N-I	die Übergangstemperatur von nematischen zum isotropen flüssigen Zustand ($^{\circ}C$).

Tabelle 3 - Verbindungen der Formel XIX

R	C-N bzw. C-I	N-I
CH ₃	93 (C-I)	(-35) [*]
C ₂ H ₅	62,5 (C-I)	(17) [*]
n-C ₃ H ₇	66,5 (C-N)	88
n-C ₄ H ₉	75,5 (C-N)	85
n-C ₅ H ₁₁	62 (C-N)	100
n-C ₆ H ₁₃	72 (C-N)	86
n-C ₇ H ₁₅	61 (C-N)	95

()^{*} bedeutet eine einem monotropen Übergang entsprechende 'virtuelle' Übergangstemperatur, die durch Untersuchung geeigneter binärer Gemische jeder Verbindung mit einem Standardmaterial ermittelt wurde.

Weitere Beispiele sind die Verbindungen der Formeln XXII, XXIII und XXIV.

Optisch aktive Analoga, beispielsweise eine Verbindung der Formel XXV sind in analoger Weise zugänglich.

Tabelle 4 - Verbindungen der Formel XX.

R	C-N bzw. C-I	N-I
CH ₃	198 (C-I)	(170) [*]
C ₂ H ₅	188 (C-N)	221
n-C ₃ H ₇	180,5 (C-N)	276
n-C ₄ H ₉	173 (C-N)	271,5
n-C ₅ H ₁₁	159 (C-N)	269
n-C ₆ H ₁₃	133 (C-N)	259
n-C ₇ H ₁₅	141 (C-N)	250,5

()^{*} bedeutet eine einem monotropen Übergang entsprechende 'virtuelle' Übergangstemperatur, die durch Untersuchung geeigneter binärer Gemische jeder Verbindung mit einem Standardmaterial ermittelt wurde.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind die der Formeln XXII, XXIII und XXIV.

Optisch aktive Analoga, beispielsweise eine Verbindung der Formel XXVI, sind in analoger Weise zugänglich.

Obgleich Abweichungen vom idealen Verhalten bekannt sind, sind im folgenden (Tabellen 3 bis 6) Beispiele für eutektische oder nahezu eutektische erfindungsgemäße Gemische zur Erläuterung der Anwendung der obigen, in den Tabellen 1 und 2 angeführten Verbindungen angegeben.

Tabelle 5 - Gemisch folgender Zusammensetzung:

Mischungsbestandteil	mol-%	C-N
Verbindung der Formel IV	51,0	
Verbindung der Formel V	49,0	33,3

Tabelle 6 - Gemisch folgender Zusammensetzung:

Mischungsbestandteil	mol-%	C-N
Verbindung der Formel IV	38,0	
Verbindung der Formel VI	34,9	20,8
Verbindung der Formel VII	27,1	

Tabelle 7 - Gemisch folgender Zusammensetzung:

Mischungsbestandteil	mol-%	C-N
Verbindung der Formel IV	37,9	20,6

Verbindung der Formel VI	34,4	
Verbindung der Formel VII	27,0	20,6
Verbindung der Formel XII	0,7	

Tabelle 8 - Gemisch folgender Zusammensetzung:

Mischungsbestandteil	mol-%	C-N
Verbindung der Formel IV	19,9	
Verbindung der Formel VI	16,2	
Verbindung der Formel VII	12,3	-3,5
Verbindung der Formel XXV	51,6	

Die erfindungsgemäßen Bicyclooctan-Verbindungen können ferner mit beliebigen anderen Verbindungen einer oder mehrerer der oben aufgeführten Verbindungsklassen gemischt werden.

Im folgenden wird ein Beispiel einer erfindungsgemäßen Flüssigkristallvorrichtung unter Bezug auf die Zeichnung näher erläutert; es zeigen:

Fig. 1: eine Explosionsdarstellung einer Anzeigevorrichtung vom verdreht-nematischen Typ;

Fig. 2: eine Vorderansicht einer Armbanduhr mit einer wie in Fig. 1 aufgebauten Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung vom verdreht-nematischen Typ und

Fig. 3: einen Querschnitt des Anzeigeteils der in Fig. 2 dargestellten Uhr im vergrößerten Maßstab.

Die in Fig. 1 dargestellte Flüssigkristallanzeige vom verdreht-nematischen Typ weist einen Polarisator 1 auf,

dessen Polarisationsachse 2 senkrecht steht. Die Flüssigkristallzelle 3 besteht aus zwei Glasplatten 4, 5, zwischen die eine Schicht eines Flüssigkristallmaterials 6 eingeschaltet ist, das grundsätzlich ein nematisches Material ist, jedoch auch einen kleinen Anteil (beispielsweise 1 %) einer cholesterinischen Verbindung enthalten kann. Auf den Innenflächen der Glasplatten 4, 5 sind Elektroden 7, 8 vorgesehen, die beispielsweise aus Zinnoxid bestehen. Hinter der Zelle 3 befindet sich ein Analysator bzw. ein zweiter Polarisator 11, dessen Polarisationsachse 12 waagerecht steht. Hinter dem Analysator ist ein gebürsteter Aluminiumreflektor 27 vorgesehen.

Vor dem Zusammenbau der Zelle werden die Innenseiten der Glasplatten 4, 5 mit Siliciummonoxid oder Magnesiumfluorid beschichtet. Die Beschichtung erfolgt durch Aufdampfen beispielsweise von Siliciummonoxid auf die Platten unter einem Aufdampfwinkel von etwa 5° zur Oberfläche, wie dies beispielsweise in der GB-PS 1 454 296 beschrieben ist. Beim Zusammenbau werden die beiden Glasplatten so angeordnet, daß ihre Bedampfungsrichtungen miteinander einen Winkel von 90° bilden, Aufgrund einer derartigen Beschichtung liegen die Flüssigkristallmoleküle an der beschichteten Oberfläche in einer einzigen Richtung (parallel zur Bedampfungsrichtung) sowie unter einem Winkel von etwa 25 bis 35° , typischerweise etwa 30° , zur Plattenoberfläche. Demzufolge ordnen sich die Flüssigkristallmoleküle in einer von der einen Platte 4 zur anderen Platte 5 hin fortschreitenden Verdrillung an. Auf diese Weise wird die Ebene von linear polarisiertem Licht beim Durchgang durch die Zelle 3 um 90° gedreht, wenn die Richtung 13 der Moleküle an der Oberfläche der Platten 4, 5 parallel (oder senkrecht) zu den Polarisatorachsen 2 bzw. 12 ist. Wenn demgemäß keine Spannung an der Zelle anliegt, tritt Licht durch den Analysator 1, die Zelle 3 sowie den Analysator

11 hindurch und wird anschließend zum Beobachter 15 zurückreflektiert.

Beim Anlegen einer geeigneten Spannung an die Elektroden 7, 8 werden die Moleküle zwischen den Elektroden veranlaßt, sich parallel zum angelegten Feld auszurichten, wobei das vom Polarisator durchgelassene Licht ohne Drehung zum Analysator 11 gelangt. Da der Polarisator und der Analysator 11 zueinander gekreuzt sind, gelangt entsprechend kein Licht zum Reflektor, weshalb an diesen Teilen der Zelle 3 zwischen den Elektroden 7, 8 kein Licht zum Betrachter zurückreflektiert wird und die entsprechenden Bereiche demgemäß dunkel auf einem helleren Untergrund erscheinen. Durch Ausbildung der beiden Elektroden 7, 8 beispielsweise in Form einer Siebensegmentanzeige, wobei die sieben einzelnen Bereiche getrennt mit einer Spannungsquelle verbunden werden können, lassen sich demgemäß beispielsweise die Ziffern 0 bis 9 anzeigen.

In der in den Fig. 2 und 3 dargestellten Uhrenanzeige sind die Elektroden 7, 8 so ausgebildet, daß vier Siebensegmentanzeigen sowie ein periodischer Punkt entstehen, der so geschaltet werden kann, daß er einmal pro Sekunde pulsiert.

Die zur Ausrichtung der Moleküle parallel zum angelegten Feld erforderliche Spannung, d.h. der 'EIN'-Zustand, hängt von der Dicke der Schicht 7, der verwendeten Materialien, der Temperatur sowie der Oberflächenbehandlung der Glasplatten 4, 5 ab. Die Dicke dieser Schicht beträgt typischerweise 12 μm . Das verwendete Material muß im Bereich der Anwendungstemperaturen stabil sein, d.h. bei Umgebungstemperaturen, die zu Vergleichszwecken als konstant angenommen werden können. Eine Oberflächenbehandlung wie beispielsweise die Bedampfung mit Siliciummonoxid unter einem Bedampfungswinkel von 5° führt zu einem Ver-

kippungswinkel der Moleküle von beispielsweise 30° , wodurch die zum Schalten der Zelle in den 'EIN-Zustand erforderliche Spannung auf Kosten eines verminderten Kontrasts oder der Anzeigegeschwindigkeit verringert wird.

In üblichen Uhren-Anzeigevorrichtungen, in denen verdrillt-nematische Flüssigkristallvorrichtungen herangezogen werden, wird eine 1,5-V-Batterie zum Betrieb des Oszillators sowie der Logikschaltkreise der Uhr verwendet, wobei ein Spannungswandler zur Erhöhung der Spannung auf 3,0 V zum Betrieb der Anzeigevorrichtung verwendet wird.

Als Flüssigkristallmaterial 6 eignet sich beispielsweise folgendes erfindungsgemäßes Material:

- 10 Gew.-% Verbindung der Formel VI
- 89 Gew.-% Verbindung der Formel XXV
- 1 Gew.-% Verbindung der Formel XXVI.

Erfindungsgemäße Flüssigkristallverbindungen und entsprechende Gemische können auch in bekannten Vorrichtungen verwendet werden, die nach dem Phasenwechselprinzip arbeiten und in denen normalerweise ein optisch aktives Material mit einem nematischen Material gemischt ist, um ein cholesterinisches Material mit langer Helixsteigung zu erzielen, das durch die Wirkung eines elektrischen Feldes, das ähnlich wie oben unter Bezug auf die verdrillt-nematische Vorrichtung beschrieben, angelegt wird, in einen nematischen Zustand umgeschaltet werden kann. Ein Beispiel einer derartigen, auf dem Phasenwechsel beruhenden Vorrichtung ist in der G-PS 1 433 130 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Verbindungen oder Gemische können entweder das nematische Material

(wenn R eine n-Alkylgruppe ist) oder das optisch aktive Material (wenn R eine chirale Alkylgruppe ist) oder beide Materialien zur Erzeugung des cholesterinischen Materials mit langer Helixsteigung enthalten. Das Material kann ferner zur Erhöhung des Kontrasts mit einem beliebigen bekannten, geeigneten pleochroitischen Farbstoff gefärbt werden. Im Hinblick auf ihre geringe Doppelbrechung eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen sowie entsprechende Gemische besonders gut für Phasenwechsel-Vorrichtungen.

Erfindungsanspruch

1. Flüssigkristallmaterial für elektrooptische Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen, gekennzeichnet dadurch, daß ein Gemisch oder eine Lösung mindestens eine Flüssigkristallverbindung der Formel (I) enthält, in der bedeuten:

R eine C_1 - bis C_{18} -Alkylgruppe,

 einen Bicyclo[2.2.2]octan-Ring,
und

n eine ganze Zahl größer 0.

2. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der allgemeinen Formel I

R C_1 - bis C_{18} -n-Alkyl bedeutet.

3. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der allgemeinen Formel I

R verzweigtes C_1 - bis C_{18} -Alkyl mit einem chiralen Zentrum ist.

4. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es als Flüssigkristallverbindung 1[4'-cyanophenyl]-4-alkyl-substituierte Bicyclo[2.2.2]octane enthält.

5. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es 1[4'-cyano-4"-diphenyl]-4-alkyl-substituierte Bicyclo[2.2.2]octane als Flüssigkristallverbindungen enthält.

6. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß es Flüssigkristallverbindungen der allgemeinen Formel I enthält, in der R

C_1 - bis C_{10} -n-Alkyl bedeutet.

7. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß es Flüssigkristallverbindungen der allgemeinen Formel I enthält, wobei R_3 für

C_3 - bis C_{10} -Alkyl mit einem chiralen Zentrum steht.

8. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß es Flüssigkristallverbindungen der allgemeinen Formel I enthält, in der R für

C_1 - bis C_{10} -n-Alkyl steht.

9. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß es Flüssigkristallverbindungen der allgemeinen Formel I enthält, in der R für

C_3 - bis C_{10} -Alkyl mit einem chiralen Zentrum steht.

10. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß die Flüssigkristallverbindung die Formel II hat.

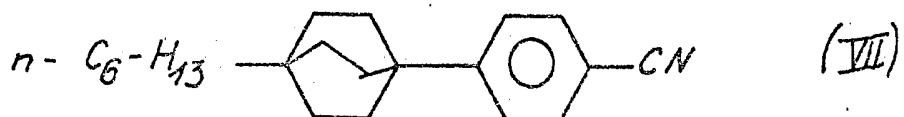
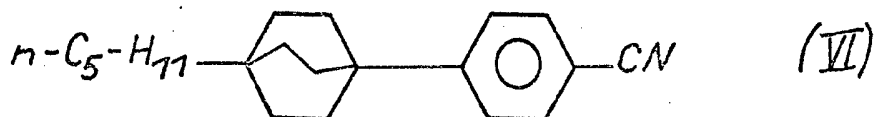
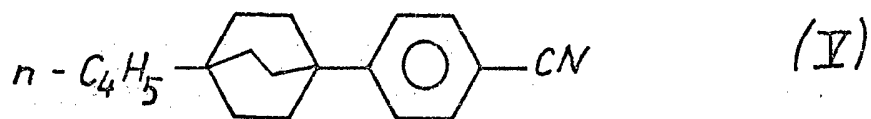
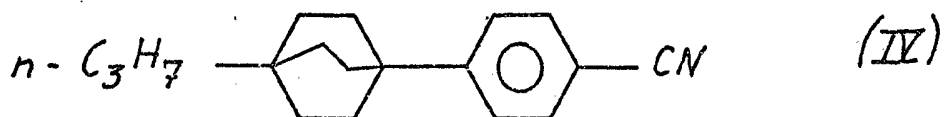
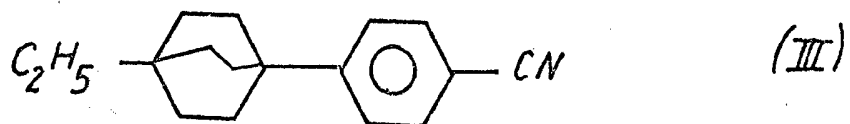
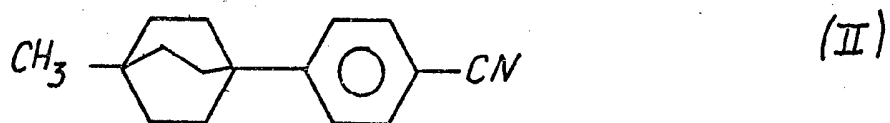
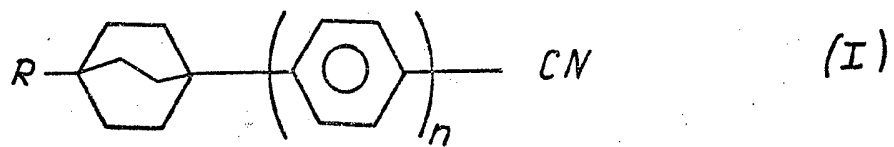
11. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel III enthält.

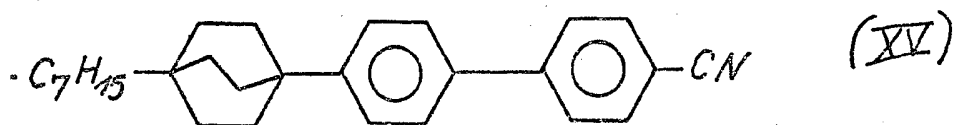
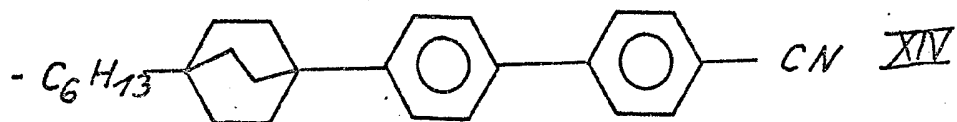
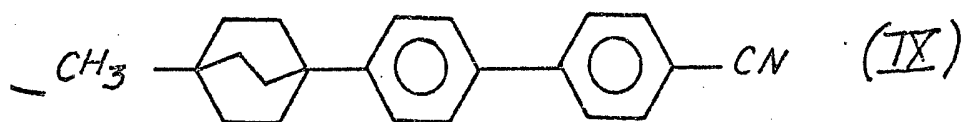
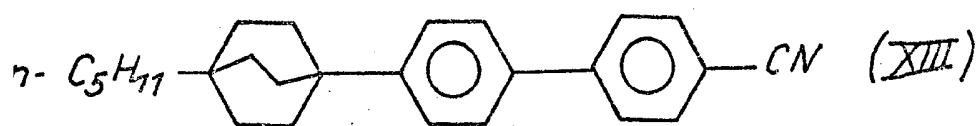
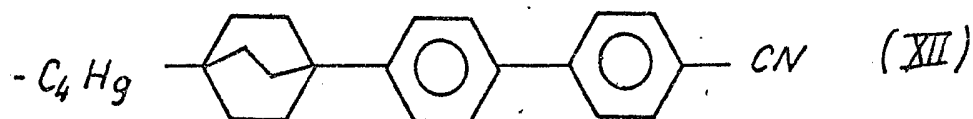
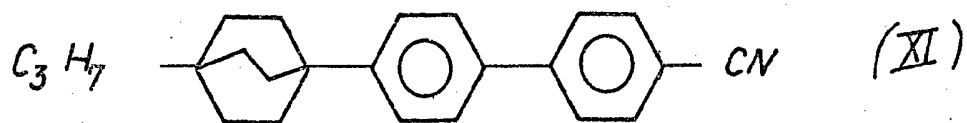
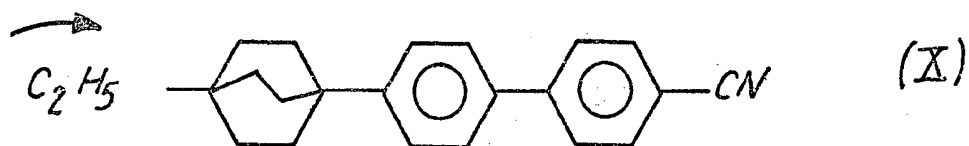
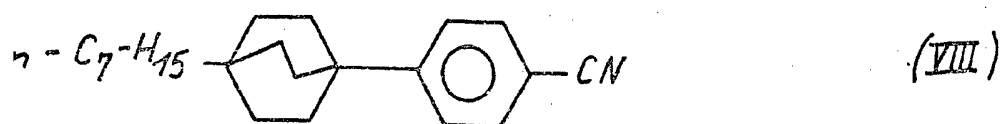
12. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel IV enthält.
13. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel V enthält.
14. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel VI enthält.
15. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel VII enthält.
16. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 6, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel VIII enthält.
17. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel IX enthält.
18. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel X enthält.
19. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel XI enthält.
20. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel XII enthält.

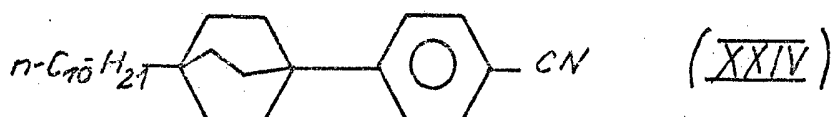
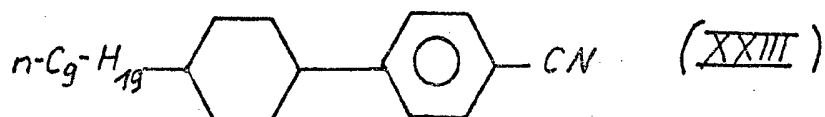
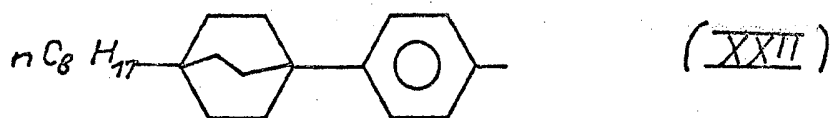
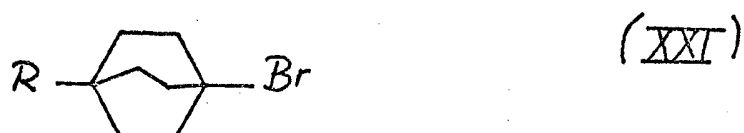
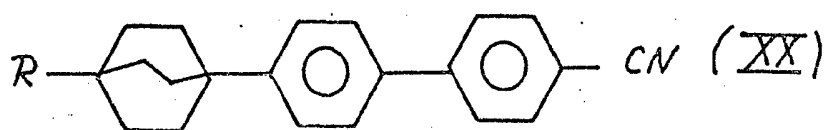
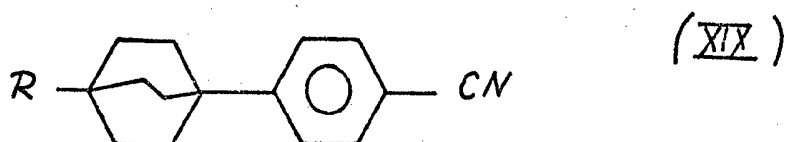
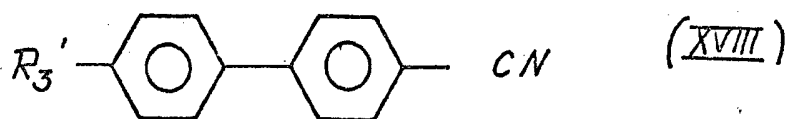
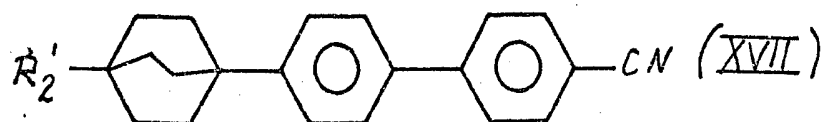
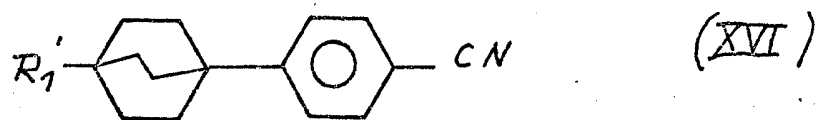
21. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel XIII enthält.
22. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel XIV enthält.
23. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1 und 8, gekennzeichnet dadurch, daß es eine Flüssigkristallverbindung der Formel XV enthält.
24. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet durch ein Gemisch von Verbindungen, von denen mindestens zwei Verbindungen der allgemeinen Formel I aufweisen.
25. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 24, gekennzeichnet dadurch, daß das Gemisch mindestens eine Verbindung der Formel XVI und mindestens eine Verbindung der Formel XVII enthält, in denen R'_1 und R'_2 n-Alkylgruppen darstellen.
26. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß es mindestens eine Verbindung der Formel XVIII mit $R'_3 = \text{Alkyl oder Alkoxy}$ enthält.

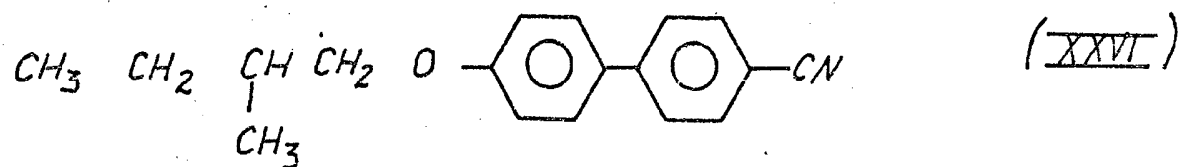
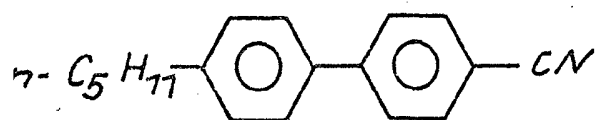
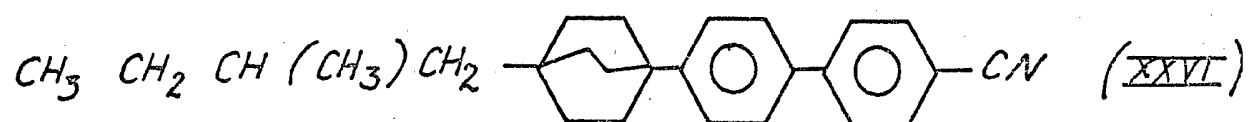
Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Hierzu 10 Seiten Formeln

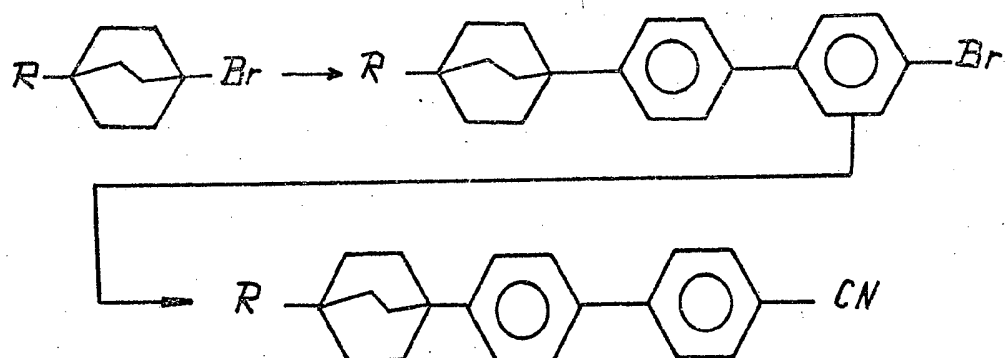




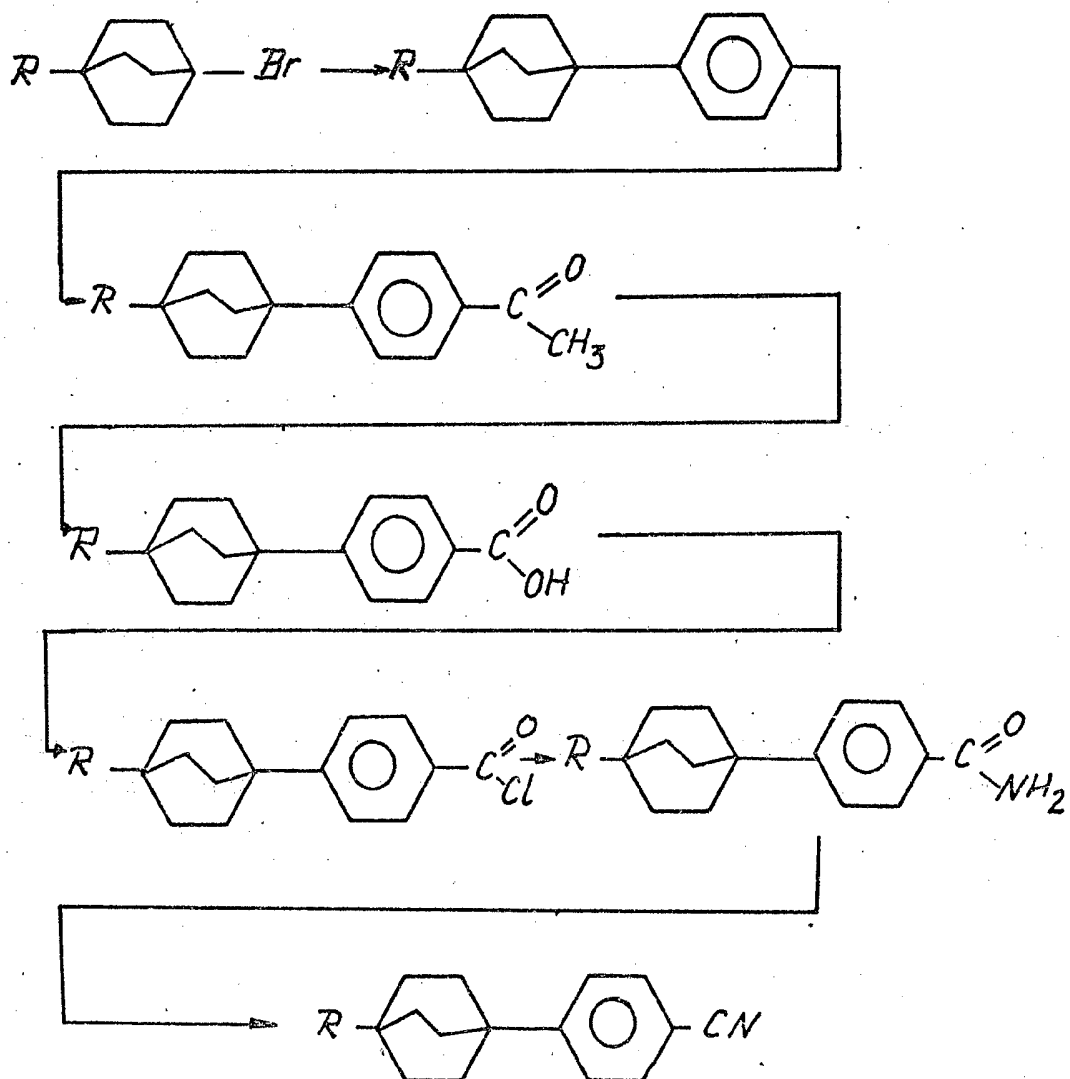




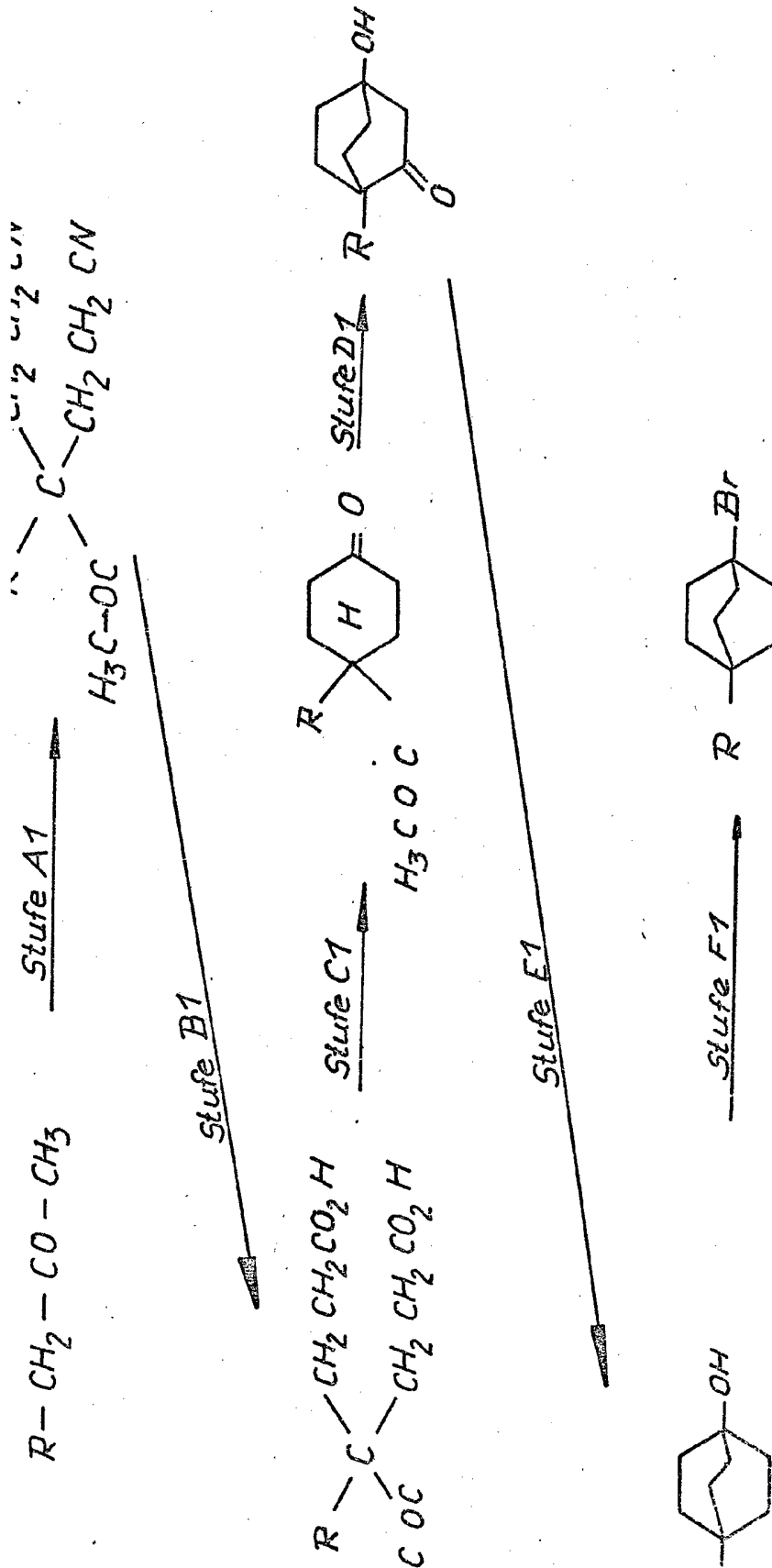
1.



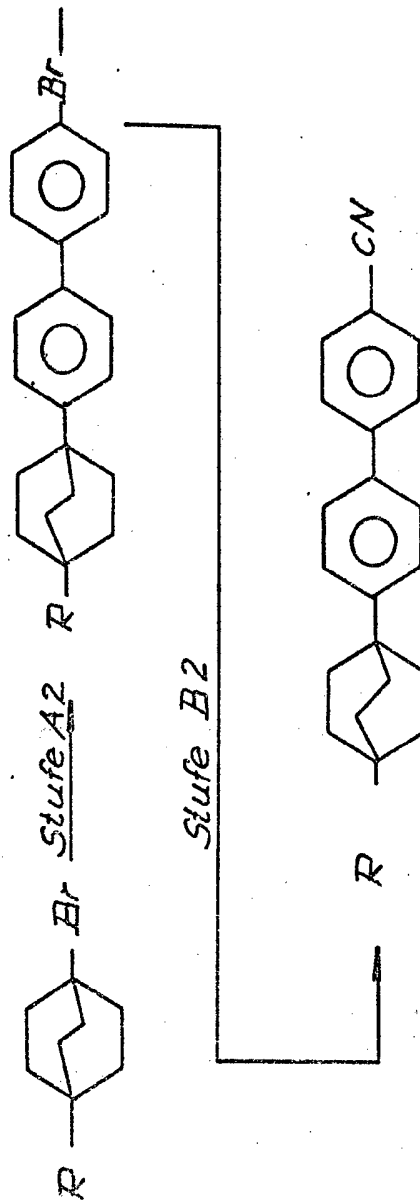
2.



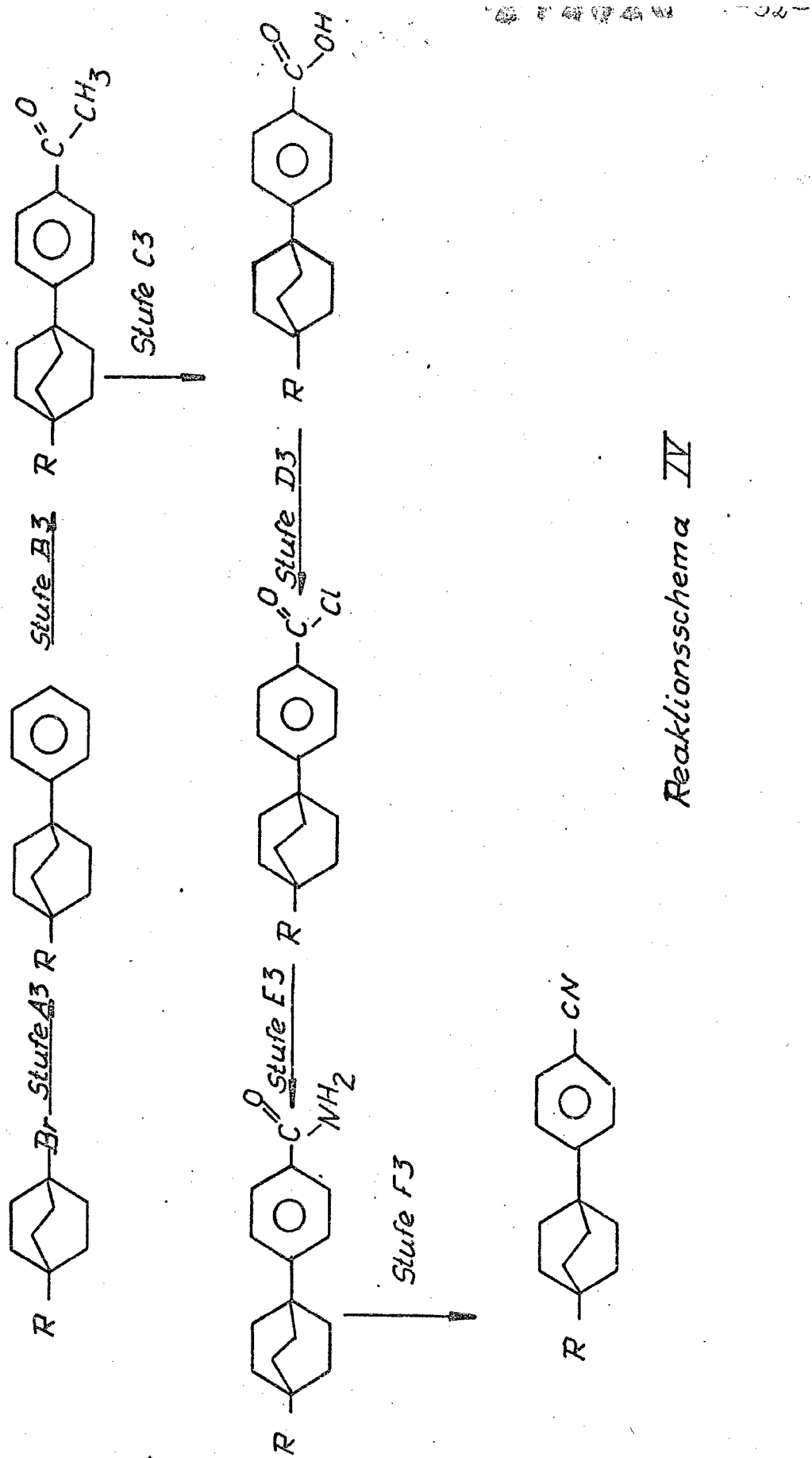
Reaktionsschema I



Reaktionsschema II



Reaktionsschema III



Reaktionsschema IV

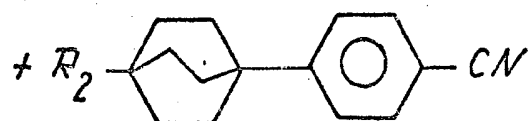
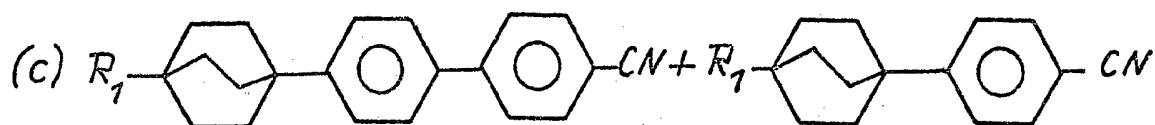
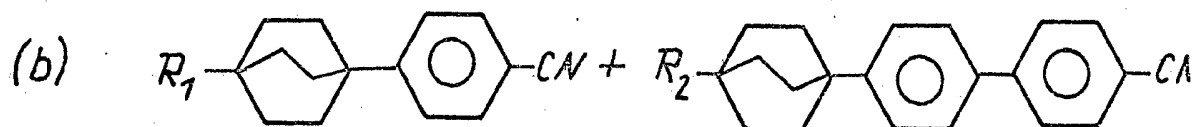
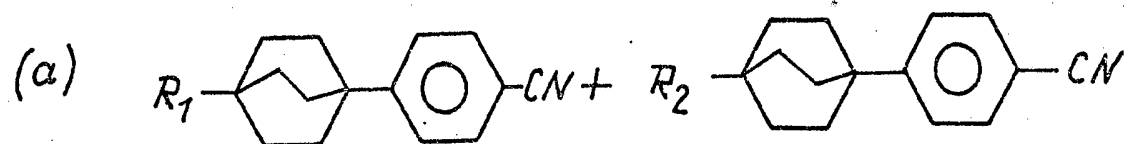


Tabelle 1

