



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 34 799 B4** 2008.01.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 34 799.9**
(22) Anmeldetag: **28.07.1999**
(43) Offenlegungstag: **01.02.2001**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.01.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 19/46** (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01)
C09K 19/20 (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01)
G09F 9/35 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
AZ Electronic Materials (Germany) GmbH, 65203 Wiesbaden, DE

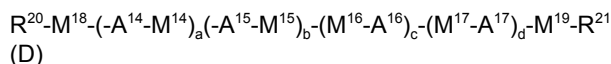
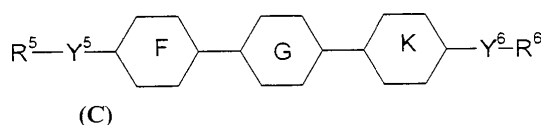
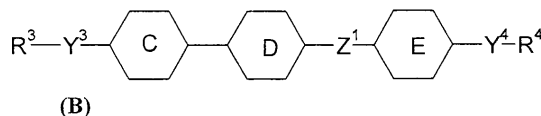
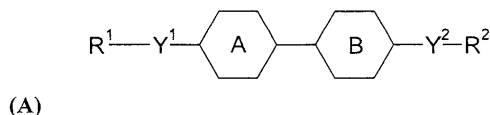
(74) Vertreter:
Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann Huhn, 68165 Mannheim

(72) Erfinder:
Dübal, Hans-Rolf, Dr., 65343 Eltville, DE; Nonaka, Toshiaki, Kakegawa, Shizuoka, JP; Wingen, Rainer, Dr., 65795 Hattersheim, DE

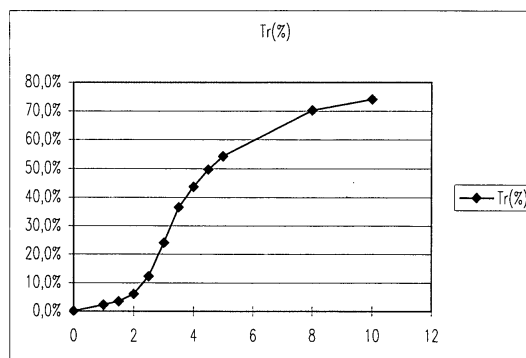
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 199 22 723 A1
DE 198 30 203 A1
DE 38 07 862 A1
EP 04 27 195 A2
WO 97/04 039 A1

(54) Bezeichnung: **Chiral-smektische Flüssigkristallmischung und ihre Verwendung in Aktivmatrix-Displays mit hohen Kontrastwerten**

(57) Hauptanspruch: Chiral-smektische Flüssigkristallmischung, die gekennzeichnet ist durch die Phasenfolge I-N*-SmC*, eine Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur von < 40 nC/cm² sowie bei mindestens einer Temperatur in der nematischen bzw. cholesterischen Phase einen Pitch von > 10 µm und wobei die Flüssigkristallmischung mindestens 2 Verbindungen der Substanzklasse (A) und mindestens je eine Verbindung aus den Substanzklassen, (B) und (C) und, bezogen auf die Flüssigkristallmischung, 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (D) enthält



R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkenylrest mit 2-18 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale nicht benachbarte -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O- und/oder eine -CH₂-Gruppe ersetzt sein kann durch -C≡C- oder -Si(CH₃)₂- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben daß Heteroatome nicht benachbart sein können und jeweils nur...



Beschreibung

[0001] Der Ersatz der Kathodenstrahlröhre (Bildröhre) durch einen flachen Bildschirm erfordert eine Display-technologie, die gleichzeitig eine hohe Auflösung, d.h. mehr als 1000 Zeilen, eine hohe Helligkeit ($> 200 \text{ Cd/m}^2$), einen hohen Kontrast ($> 100:1$), eine hohe Bildfrequenz ($> 60 \text{ Hz}$), eine ausreichende Farbdarstellung ($> 16 \text{ Mio}$), ein großes Bildformat ($> 40 \text{ cm}$), eine geringe Leistungsaufnahme und einen weiten Betrachtungswinkel ermöglicht, verbunden mit niedrigen Herstellkosten. Zur Zeit existiert keine Technologie, die alle diese Merkmale gleichzeitig in vollem Umfang erfüllt.

[0002] Viele Hersteller haben auf der Basis nematischer Flüssigkristalle Bildschirme entwickelt, die seit einigen Jahren im Bereich von Notebook PC, Personal Digital Assistants, Desktop Monitore usw. im Einsatz sind. Dabei werden die Technologien STN (Supertwisted Nematics), AM-TN (Active Matrix – Twisted Nematics), AM-PS (Active Matrix – In Plane Switching), AM-MVA (Active Matrix – Multidomain Vertically Aligned) verwendet, die in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben werden (siehe z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur; SID Symposium 1997, ISSN-0097-966X und darin zitierte Literatur). Darüber hinaus wird auf die Technologien PDP (Plasma Display Panel), PALC (Plasma Addressed Liquid Crystal), ELD (Electro Luminescent Display), FED (Field Emission Display) usw. hingewiesen, die ebenfalls im oben zitierten SID-Bericht erläutert sind.

[0003] Clark und Lagerwall (US-Patent 4,367,924) konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 kürzere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays und Fernsehgeräte geeignet, wie ein seit Mai 1995 in Japan von Canon vermarkteter Monitor zeigt.

[0004] Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein, um einen breiten Arbeitsbereich des Displays sicherzustellen. Insbesondere soll der erzielbare Kontrast im gesamten Arbeitsbereich möglichst hoch sein.

[0005] Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

[0006] Aktivmatrix-LCDs werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN-(twisted nematics), ECB-(electrically controlled birefringence), VA-(vertically aligned) oder IPS-(in plane switching) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle.

[0007] Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix-Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355 oder in Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989, 36, (9;Pt. 1), 1895-9, sowie Dissertation Eindhoven, Niederlande 1990) vorgeschlagen.

[0008] Während Hartmann die ladungskontrollierte Bistabilität zur Darstellung einer nahezu kontinuierlichen Grauskala ausnutzt, haben Nito et. al. eine monostabile FLC Geometrie vorgeschlagen (Journal of the SID, 1/2, 1993, Seiten 163-169), bei der das FLC Material mit Hilfe verhältnismäßig hoher Spannungen derart orientiert wird, daß nur eine stabile Lage entsteht, aus der dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes über einen

Dünnschichttransistor eine Reihe von Zwischenzuständen erzeugt werden, die bei angepaßter Zellgeometrie zwischen gekreuzten Polarisatoren einer Reihe von verschiedenen Helligkeitsgraden (Grauwerte) entsprechen.

[0009] Der Nachteil bei der Arbeit von Nito et. al. ist das Auftreten einer Streifentextur, die den Kontrast und die Helligkeit dieser Zelle begrenzt (siehe [Abb. 8](#) des o.a. Zitates). Darüber hinaus ergibt diese Methode lediglich ein Schalten in einem Winkelbereich von bis zu maximal dem einfachen Tiltwinkel, der bei dem von Nito et. al. verwendeten Material bei ca. 22° liegt (s.S. 165 [Abb. 6](#)) und damit nur eine Transmission von maximal 50 % der Transmission zweier paralleler Polarisatoren ergibt.

[0010] Terada et al. haben eine monostabile FLC-Konfiguration vorgeschlagen (Applied Physics Conference, March 28, 1999, Tokyo, Japan; Abstract No.28p-V-8). Diese Displays sind aber noch nicht über einen größeren Temperaturbereich hinweg praxistauglich.

[0011] Die prioritätsältere, nicht vorveröffentlichte DE-A-199 22 723 betrifft ein Aktivmatrix-Display mit hohem Kontrast, das in einer asymmetrisch aufgebauten Zelle eine monostabile Flüssigkristalldomäne einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung enthält. Die Spontanpolarisation beträgt weniger als 40 nC/cm², und der Pitch in der nematischen Phase beträgt mehr als 20 µm. Die Flüssigkristallmischungen enthalten bestimmte Pyridinderivate als Inhaltsstoffe.

[0012] Die prioritätsältere, nicht vorveröffentlichte DE-A-198 30 203 betrifft ein monostabiles ferroelektrisches Aktivmatrix-Display, das eine Flüssigkristallschicht in Form einer Monodomäne mit einer eindeutig definierten Richtung der Schichtnormalen z der smC*-Phase enthält, wobei die Schichtnormalen z und die Vorzugsrichtung n der nematischen bzw. cholesterischen Phase einen Winkel vom mehr als 5° ausbilden. Die Zusammensetzungen enthalten fluoraromatische Verbindungen. Die DE-A-38 07 862 betrifft chirale getiltete smektische Flüssigkristallphasen, die mindestens zwei flüssigkristalline Komponenten und mindestens einen chiralen Dostoff enthalten, wobei zweifach fluorierte aromatische Verbindungen in den Mischungen enthalten sind.

[0013] Die EP-A-0 427 195 betrifft ferroelektrische Flüssigkristallzusammensetzungen, die optisch aktive Verbindungen und Verbindungen, die eine smC-Phase bilden, enthalten.

[0014] Die WO 97/04039 betrifft ferroelektrische Flüssigkristallmischungen, die eine negative dielektrische Anisotropie haben. Die Mischungen enthalten zwei oder mehr Verbindungen aus mindestens zwei verschiedenen Klassen der Thiadiazole, Phenanthrene, 2-Fluorpyridine, Difluorbenzole und m-substituierten aromatischen Verbindungen.

[0015] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Aktiv-Matrix-Flüssigkristallanzeige, enthaltend eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung, wobei die Flüssigkristallmischung eine sehr hohe Maximaltransmission sowie über einen weiten Temperaturbereich einen sehr hohen Kontrast und eine konstante Schwellspannung ermöglicht.

[0016] Insbesondere soll eine ferroelektrische Aktiv-Matrix-Flüssigkristallanzeige, enthaltend eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung, bereitgestellt werden, wobei die Flüssigkristallmischung eine monostabile Lage einnimmt, jedoch keinerlei Streifentextur bildet, temperaturstabil ist und eine sehr hohe Maximaltransmission sowie einen sehr hohen Kontrast sowie eine konstante Schwellspannung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht.

[0017] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit den Merkmalen von Anspruch 1 und ihre Verwendung in Aktivmatrix-Displays.

[0018] Die Aufgabe wird insbesondere erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung einer chiral-smektischen Flüssigkristallmischung, bei der eine monostabile Lage des Direktors (Längsachse) besteht und vorzugsweise die Abweichung dieser monostabilen Lage von der Reiberichtung im technisch relevanten Temperaturbereich von 10 bis 50°C weniger als 10, bevorzugt weniger als 5, besonders bevorzugt weniger als 4 und insbesondere bevorzugt weniger als 3 Grad beträgt.

[0019] Dabei gilt hier und analog im folgenden das Verständnis, daß die Bezeichnung von bivalenten Resten im „freien Zustand“ erfolgte und maßgeblich für die Charakterisierung der Verbindungen ist, obwohl die Bezeichnungen der bivalenten Reste Teil der gesamten Markush-Formel – worunter sowohl bildlicher als auch spiegelbildlicher Einbau verstanden werden – streng nach IUPAC jedoch anders lauten können.

[0020] Der Ausdruck „unabhängig voneinander“ bedeutet, daß jeder der angegebenen Reste unabhängig von der Auswahl der anderen Reste aus den angegebenen Bedeutungen ausgewählt sein kann. Die Reste können damit gleich oder verschieden sein.

[0021] Die vorteilhafte Phasenfolge I-N*-Sc* (auch als I-N-C bezeichnet) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch dann gegeben, wenn zwischen der N*- und Sc*-Phase ein kleiner Existenzbereich einer SmA-Phase besteht, der jedoch über einen Temperaturbereich von 2 K nicht hinausgeht.

[0022] Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, wenn die LCD-Zelle einen asymmetrischen Aufbau besitzt, was bedeutet, daß Ober- und Unterseite der Zelle sich in mindestens einem Merkmal, abgesehen von der Aktivmatrix selber, unterscheiden. Dies ist insbesondere der Fall bei

- Unsymmetrischen oder unsymmetrisch behandelten Orientierungsschichten (z.B. bei anti-paralleler Reibung)
- Weglassen einer der beiden Orientierungsschichten
- Weglassen oder Verändern des Reibeschrittes einer der beiden Orientierungsschichten
- Einbringen einer unsymmetrischen Schichtstruktur, z.B. durch zusätzliche Isolierschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf Ober- und Unterseite
- Allen Maßnahmen, die letztlich bewirken, daß die Flüssigkristalldomäne einer unsymmetrischen Umgebung ausgesetzt ist, bezogen auf eine zu den Elektrodenflächen parallel gedachte Symmetrieebene.

[0023] Ausdrücklich einbezogen ist die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und Mischungen für Aktivmatrix-Displays, antiferroelektrische Displays sowie smektische Displays, wobei unter Display jegliche Art von optischer Anzeige- und Schaltvorrichtung ungeachtet von Größe, Aufbau, Lichtführung, Ansteuerung und Verwendung verstanden werden soll.

[0024] Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite eines IC-Chips (IC = integrated circuit) ersetzt wird, wie beispielsweise bei D.M.Walba, Science 270, 250-251 (1995) oder <http://www.dispaytech.com> beschrieben.

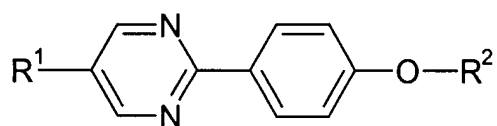
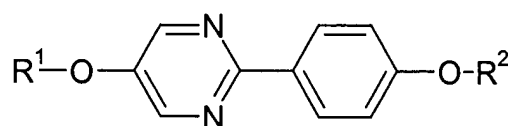
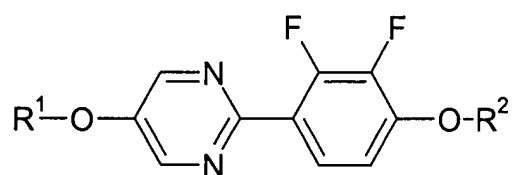
[0025] Die Aufgabe wird insbesondere gelöst durch die Verwendung in einem chiralsmektischen Aktivmatrix-Display, enthaltend eine Flüssigkristallschicht in Form einer monostabilen Domäne mit einem über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstanten Tiltwinkel.

[0026] Die Herstellungsverfahren für die Komponenten der Flüssigkristallmischungen der erfindungsgemäßen Aktivmatrixdisplays sind im Prinzip bekannt, ebenso wie die Herstellung von Flüssigkristallmischungen aus den Einzelkomponenten (siehe z.B. DE-A 198 57 352).

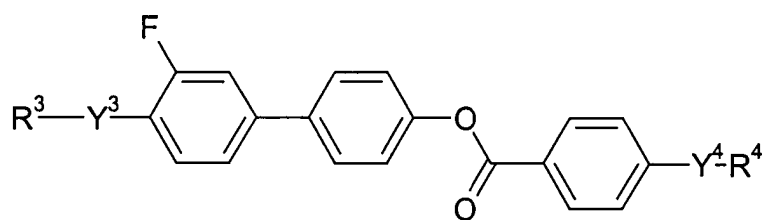
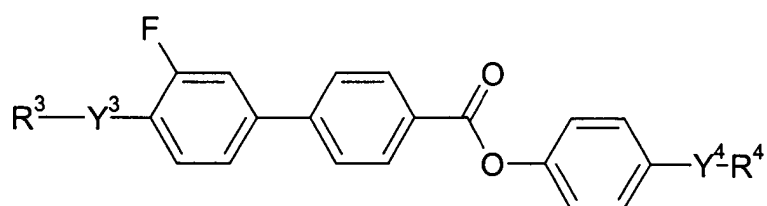
[0027] Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß durch Verwendung der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen Aktivmatrix-Displays zugänglich sind, in denen die ferroelektrische smektische Phase über einen großen Temperaturbereich stabil ist. Zudem ist die Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung betragsmäßig klein und über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstant. Dies führt dazu, daß bei fester Polarisatorstellung im gesamten Temperaturbereich maximaler Kontrast erzielt wird.

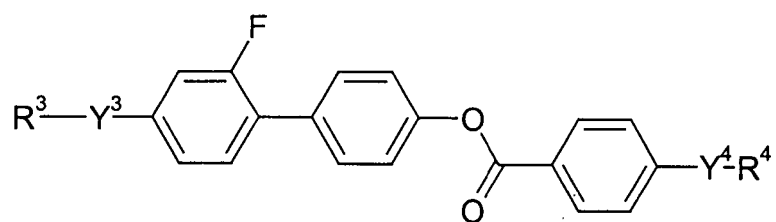
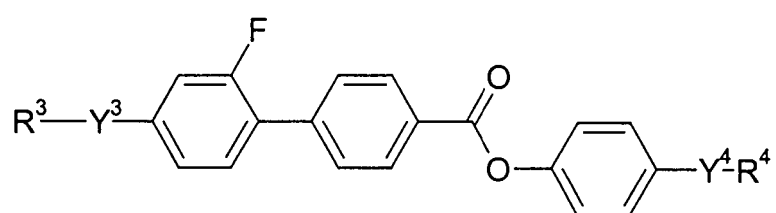
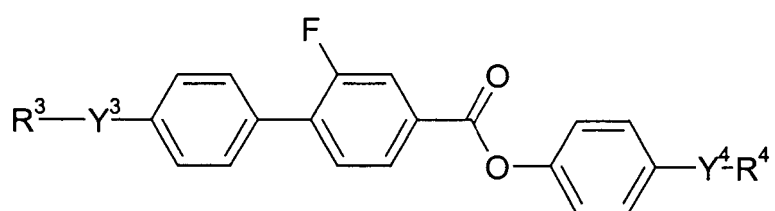
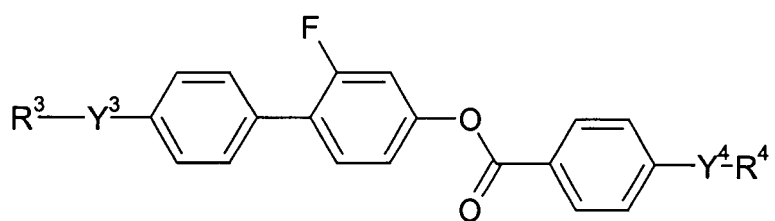
[0028] Nachstehend sind bevorzugte Verbindungen der einzelnen Substanzklassen angegeben, wobei sich die Reste – sofern nicht anders angegeben – auf die obige Definition beziehen.

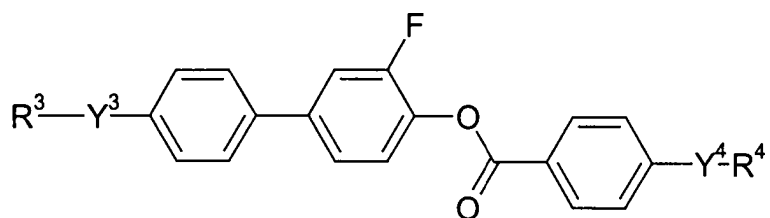
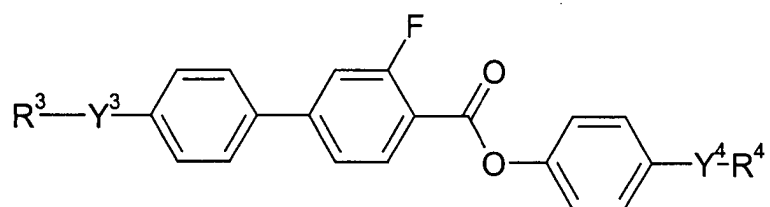
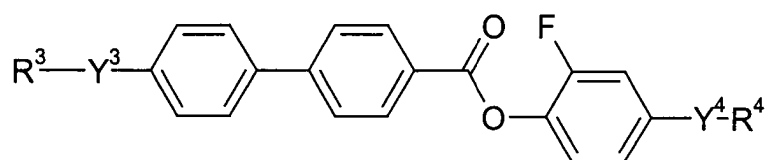
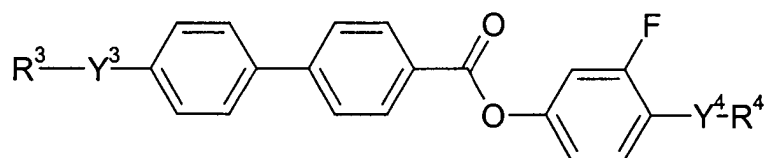
[0029] Bevorzugte Verbindungen der Substanzklasse (A) entsprechen den Formeln

**A1****A2****A3**

[0030] Bevorzugte Verbindungen der Substanzklasse (B) entsprechen den Formeln

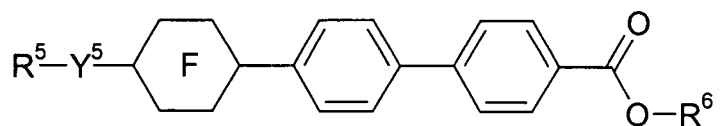
**B1**

B2**B3****B4****B5****B6**

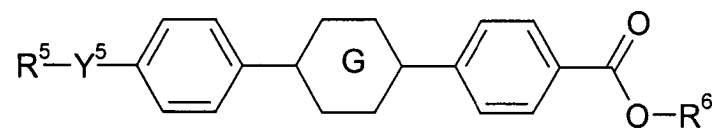
**B7****B8****B9****B10**

worin Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander bevorzugt eine Einfachbindung oder -O- bedeuten.

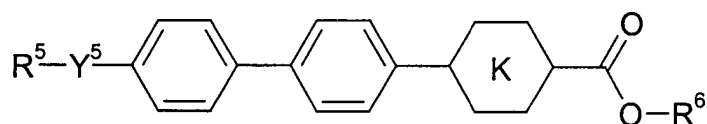
[0031] Bevorzugte Verbindungen der Substanzklasse (C) entsprechen den Formeln

**C1**

worin der Ring F Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl oder 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl bedeutet

**C2**

worin der Ring G Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl oder 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl bedeutet



C3

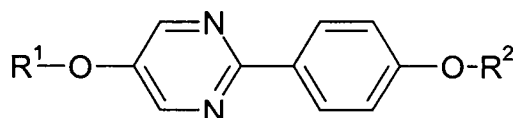
worin der Ring K Pyrimidin-2,5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl und Y⁵ in allen Fällen eine Einfachbindung oder -O- bedeutet.

[0032] Von den Verbindungen der Substanzklasse (D) sind diejenigen bevorzugt, bei denen in R²⁰ bzw. R²¹ die Gruppierung mit dem mindestens einen asymmetrischen C-Atom – hier und im folgenden R* genannt – mindestens eines der Strukturelemente

- a) -C*H(F)-
- b) -C*H(F)-C*H(F)-
- c) -C*H(Cl)-
- d) -C*H(CH₃)-
- e) -C*H(CF₃)-
- f) -oxiran-2,3-diyl-

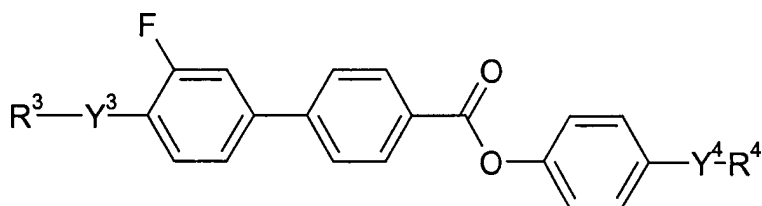
enthält. Dabei bedeuten A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷ bevorzugt unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl, 2-Fluor-phenylen-1,4-diyl, 2,3-Difluor-phenylen-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl. Bevorzugt ist auch A¹⁴ Cyclohexan-1,4-diyl, wenn R²⁰ Wasserstoff ist.

[0033] Besonders bevorzugt sind die Verbindungen



A2a

in denen die Summe der C-Atome in R¹ und R² 14 bis 22 beträgt; insbesondere enthalten R¹ und R² jeweils mindestens 6 C-Atome.



B2a

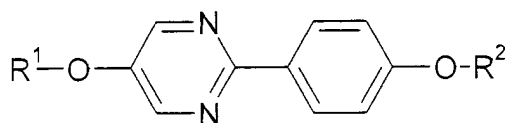
in denen Y³ -O- und Y⁴ eine Einfachbindung bedeuten und die Summe der C-Atome in R³ und R⁴ 10 bis 20 beträgt, wobei R³ bzw. R⁴ bevorzugt jeweils mindestens 4 C-Atome aufweisen.

[0034] Von den Verbindungen der Formeln C1, C2, C3 sind diejenigen besonders bevorzugt, in denen R⁵ eine Alkylgruppe von 4 bis 10 C-Atomen und R⁶ eine Alkylgruppe von 5 bis 12 C-Atomen bedeuten.

[0035] Von den Verbindungen der Substanzklasse (D) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen eines von A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷ einen Pyrimidin-2,5-diyl- oder Pyridin-2,5-diyl-Rest bedeutet und R* eine Alkylgruppe ist, worin eine -CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- oder -C(=O)O- und mindestens eine weitere (nicht benachbarte) -CH₂-Gruppe durch -O- ersetzt ist sowie ein- oder zweimal das Strukturelement -C*H(CH₃)- enthalten ist.

[0036] Von den Verbindungen der Substanzklasse (D) sind auch diejenigen besonders bevorzugt, bei denen eines von A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷ einen Pyrimidin-2,5-diyl- oder Pyridin-2,5-diyl-Rest bedeutet und R* eine Alkylgruppe ist, worin einmal das Strukturelement -oxiran-2,3-diyl- enthalten ist.

[0037] Besonders bevorzugt enthält die Flüssigkristallmischung des erfindungsgemäßen Displays in Summe 0,1 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (D); ganz besonders bevorzugt enthält die Mischung in Summe 0,2 bis 12 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (D), bezogen auf die gesamte Mischung. Bevorzugt wird dabei eine Mischung, deren Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur $< 20 \text{ nC/cm}^2$ ist. Zudem enthält die Flüssigkristallmischung mindestens 2 Verbindungen der Formel A2a



A2a

in denen die Summe der C-Atome in R^1 und R^2 14 bis 22 beträgt.

[0038] Ferner enthält die Flüssigkristallmischung zudem mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (B), in der einer der Ringe C, D und E Fluor-phenylen-1,4-diyl ist und Y^3 , Y^4 unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder -O- bedeuten und die Summe der C-Atome in R^3 und R^4 10 bis 20 beträgt, und mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (C), in der der stickstoffhaltige Ring Pyridin-2,5-diyl ist und R^5 eine Alkylgruppe von 4 bis 10 C-Atomen und R^6 eine Alkylgruppe von 5 bis 12 C-Atomen bedeuten. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der beschriebenen Flüssigkristallmischungen.

[0039] Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele

[0040] Eine LCD Testzelle wird hergestellt aus zwei handelsüblichen, mit Indium-Zinnoxid leitfähig transparent beschichteten Glasplatten. Diese werden mit der Orientierungsschicht LQT-120 (Hersteller: Hitachi Chemicals KK), welche mit N-Methylpyrrolidon auf 8.3% ihres ursprünglichen Feststoffgehaltes verdünnt wurde, durch Spin-coating beschichtet (2500 U/min, 10 sec), durch Erhitzen gehärtet (230°C, 1 Stunde) und anschließend einem Reibeprozess zwecks Orientierung unterzogen (Reibestoff: Rayon-Typ YA-20-R*, clearance 0.2 mm, 1 mal, 700 U/min Walzendrehzahl, 10 cm/s Substratgeschwindigkeit, 10 cm Rollendurchmesser).

[0041] Die geriebenen Gläser werden bei antiparalleler Ausrichtung der Reiberichtung zu Testzellen verklebt und mittels Abstandhalter auf einen Abstand von 1,3 μm eingestellt.

[0042] Die FLC-Mischung wird in die Zelle gefüllt und durch Abkühlen zunächst in der nematischen bzw. cholesterischen Phase orientiert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt und die Zelle mit einer Abkühlrate von 2 K/min in den Bereich der Sc^* -Phase (chiral smektisch C) überführt. Dabei bildet sich eine monostabile Monodomäne aus.

[0043] Für die nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wird die oben beschriebene Orientierung so durchgeführt, daß die Spannung von 3 Volt im Temperaturbereich von $\pm 2 \text{ K}$ am Phasenübergang N/Sc^* angelegt wird.

Beispiel 1 (Referenz)

[0044] Eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung bestehend aus

2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyrimidin	5%
2-2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyrimidin	2,5%
2-(4-Butyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyrimidin	4,9%
2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyloxy-pyrimidin	4,9%
2-(4-Octyloxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin	7,5%
2-(4-Hexyloxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin	7,7%
2-(4-Decyloxyphenyl)-5-octyl-pyrimidin	5,9%
trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(5-dodecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester	6,5%
2-(4-Decyloxy-2,3-difluorphenyl)-5-nonyl-pyrimidin	10%
5-(Octyloxycarbonyloxy)-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin	10%
5-Butyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester	16%
(S)-5-Decyl-2-[4-(2-fluordecyl)oxy-phenyl]pyrimidin	4%
Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester	15%

weist die Phasenübergangswerte I/N^* 95,6-90,3°C und N^*/Sc^* 793°C sowie einen Tiltwinkel (bei T_c -30°C; 10 V/20 V) von 23, 6/25,7° auf.

[0045] In [Fig. 1](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions($Tr\%$)-Werte bei T_c -30°C (also in diesem Fall 49,3°C) gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 2 (Referenz)

[0046] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 2-(4-Hexylphenyl)-5-(4-hexylphenyl)pyridin anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 93,7-91,4°C und N^*/Sc^* 75,2°C sowie einen Tiltwinkel (bei T_c -30°C; 10 V/20 V) von 22,2/25,9° auf.

[0047] In [Fig. 2](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei T_c -30°C gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 3 (Referenz)

[0048] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 2-(4'-Propyl-biphenyl-4-yl)-5-octyl-pyrimidin anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 92,6-90,4°C und N^*/Sc^* 66,7°C sowie einen Tiltwinkel (bei T_c -30°C; 10 V/20 V) von 25, 6/27,1° auf.

[0049] In [Fig. 3](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei T_c -30°C gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 4 (Referenz)

[0050] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 2-Fluor-3-(4-pentylphenyl)-6-(4-nonylphenyl)pyridin anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 89,0-87,2°C und N^*/Sc^* 67,4°C sowie einen Tiltwinkel (bei T_c -30°C; 10 V/20 V) von 28/29,3° auf.

[0051] In [Fig. 4](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei T_c -30°C gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 5 (Referenz)

[0052] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 2-Fluor-3-(4-hexylphenyl)-6-(4-octyloxyphenyl)pyridin anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 91,0-89,0°C und N^*/Sc^* 69,7°C sowie einen Tiltwinkel (bei T_c -30°C; 10 V/20 V) von 29,5/31° auf.

[0053] In [Fig. 5](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei T_c -30°C gemäß vorstehender Meß-

anordnung aufgeführt.

Beispiel 6 (Referenz)

[0054] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 3'-Fluor-4'-octyloxy-biphenyl-4-carbonsäure-(2-fluor-4-heptyl)phenylester anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 88,1-86,6°C und N^*/Sc^* 62,5°C sowie einen Tiltwinkel (bei $T_c -30^\circ\text{C}$; 10 V/20 V) von 29,9/31,1° auf.

[0055] In [Fig. 6](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei $T_c -30^\circ\text{C}$ gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 7 (Referenz)

[0056] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 4'-Heptyloxy-biphenyl-4-carbonsäure-(2-fluor-4-pentyl)phenylester anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 90,0-88,4°C und N^*/Sc^* 62,9°C sowie einen Tiltwinkel (bei $T_c -30^\circ\text{C}$; 10 V/20 V) von 27,2/28,7° auf.

[0057] In [Fig. 7](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei $T_c -30^\circ\text{C}$ gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Beispiel 8 (Referenz)

[0058] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 15% 4'-Octyloxy-biphenyl-4-carbonsäure-(2-fluor-4-pentyl)phenylester anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N^* 89,2-87,2°C und N^*/Sc^* 63,8°C sowie einen Tiltwinkel (bei $T_c -30^\circ\text{C}$; 10 V/20 V) von 27,4/28,6° auf.

[0059] In [Fig. 8](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei $T_c -30^\circ\text{C}$ gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

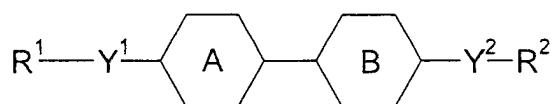
Beispiel 9

[0060] Die Mischung aus Beispiel 1, jedoch mit 7,5% 4'-Octyloxy-biphenyl-4-carbonsäure-(2-fluor-4-pentyl)phenylester und 7,5% 2-Fluor-3-(4-pentylphenyl)-6-(4-nonphenyl)pyridin anstelle von Undecancarbonsäure-[4-{2-(4-hexylphenyl)-pyrimidin-5-yl}phenyl]ester, weist die Phasenübergangswerte I/N 89,0-87,0°C und N^*/Sc^* 65,4°C sowie einen Tiltwinkel (bei $T_c -30^\circ\text{C}$; 10 V/20 V) von 27,6/28,8° auf.

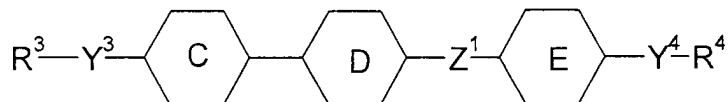
[0061] In [Fig. 9](#) ist der Verlauf der Spannungs-Transmissions-Werte bei $T_c -30^\circ\text{C}$ gemäß vorstehender Meßanordnung aufgeführt.

Patentansprüche

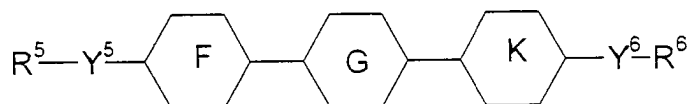
1. Chiral-smektische Flüssigkristallmischung, die gekennzeichnet ist durch die Phasenfolge $I-N^*-SmC^*$, eine Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur von $< 40 \text{ nC/cm}^2$ sowie bei mindestens einer Temperatur in der nematischen bzw. cholesterischen Phase einen Pitch von $> 10 \mu\text{m}$ und wobei die Flüssigkristallmischung mindestens 2 Verbindungen der Substanzklasse (A) und mindestens je eine Verbindung aus den Substanzklassen, (B) und (C) und, bezogen auf die Flüssigkristallmischung, 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (D) enthält



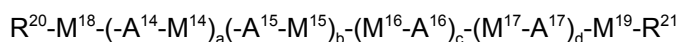
(A)



(B)



(C)



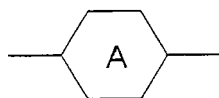
(D)

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ unabhängig voneinander

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkenylrest mit 2-18 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale nicht benachbarte $-\text{CH}_2$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-\text{O}-$ und/oder eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe ersetzt sein kann durch $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben daß Heteroatome nicht benachbart sein können und jeweils nur einer der Reste R^1, R^2 bzw. R^3, R^4 bzw. R^5, R^6 Wasserstoff sein kann;

$Y^1, Y^2, Y^3, Y^4, Y^5, Y^6$ unabhängig voneinander $-\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ oder $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$ oder eine Einfachbindung

Z^1 $-\text{OC}(=\text{O})-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$

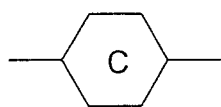


Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

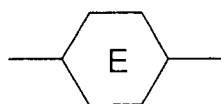
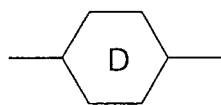


Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

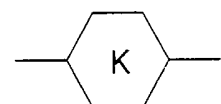
mit der Maßgabe, daß einer der Ringe A, B einer der aufgeführten Stickstoffheterocyclen sein muß



Phenylen-1,4-diyl, unabhängig voneinander gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert durch F



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Ringe C, D, E Fluorphenylen-1,4-diyl oder ortho-Difluorphenylen-1,4-diyl entspricht.



unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F

mit der Maßgabe, daß einer der Ringe F, G, K einer der aufgeführten Stickstoffheterocyclen ist;

R^{28} , R^{21} unabhängig voneinander

a) Wasserstoff oder ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkyloxy- oder Alkenyloxy-Rest, mit 2-12 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2-$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-$ oder Cyclopropan-1,2-diyl und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können oder

b) eine Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom, das entweder Bestandteil ist einer Alkylgruppe von 3-16 C-Atomen, worin auch 1 bis 4 nicht benachbarte $-CH_2-$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-O-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ und worin einer der Substituenten des asymmetrischen C-Atoms $-CH_3$, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-CH_3$, Cl, F, CN, $-OCF_3$ sein muß,

oder Bestandteil eines 3-7-gliedrigen Carbocyclus ist, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2-$ -Gruppen durch $-O-$ oder eine $-CH_2-$ -Gruppe durch $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ ersetzt sein können mit den Maßgaben, daß mindestens bei einem von R^{20} , R^{21} die unter b) definierte Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom vorliegt und M^{18} bzw. M^{19} eine Einfachbindung ist, falls die Gruppierung mit dem asymmetrischen C-Atom Bestandteil einer Alkylkette ist

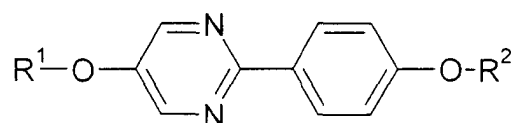
A^{14} , A^{15} , A^{16} , A^{17} unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, 1,3-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F oder CN, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, 1-Fluorcyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 2-Oxocyclohexan-1,4-diyl, 2-Cyclohexen-1-on-3,6-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[4.5]decan-2,8-diyl, Spiro[5.5]undecan-3,9-diyl, Indan-2,5-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder CN, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-3,6-diyl, Chinolin-2,6-diyl, Chinolin-3,7-diyl, Isochinolin-3,7-diyl, Chinazolin-2,6-diyl, Chinoxalin-2,6-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Isoxazol-3,5-diyl, Benzthiazol-2,6-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, Benzthiazol-2,5-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl

M^{14} , M^{15} , M^{16} , M^{17} unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-OC(O)-O-(O=)C-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-O-$,

-CH₂CH₂-, -(CH₂)₄- oder -CC-

M¹⁸, M¹⁹ abhängig voneinander -OC(=O)-, -(O=)C-O-, -OCR₂-, -CH₂-O- oder eine Einfachbindung

a, b, c, d: unabhängig voneinander Null oder 1, mit dem Vorbehalt $1 < \{a + b + c + d\} \leq 3$ und dem Verständnis, daß (-A^x-M^x-) eine Einfachbindung ist, wenn der entsprechende Index Null ist, wobei die Flüssigkristallmischung mindestens 2 Verbindungen der Substanzklasse (A) enthält, mindestens 2 Verbindungen der Formel A2a enthält,



A2a

in denen die Summe der C-Atome in R¹ und R² 14 bis 22 beträgt, und mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (B), in der einer der Ringe C, D und E Fluor-phenylen-1,4-diyl ist und Y³, Y⁴ unabhängig voneinander eine Einfachbindung oder -O- bedeuten und die Summe der C-Atome in R³ und R⁴ 10 bis 20 beträgt, und mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (C) enthält, in der der stickstoffhaltige Ring Pyridin-2,5-diyl ist und R⁵ eine Alkylgruppe von 4 bis 10 C-Atomen und R⁶ eine Alkylgruppe von 5 bis 12 C-Atomen bedeuten.

2. Verwendung einer Flüssigkristallmischung, wie sie in Anspruch 1 definiert ist, in Aktivmatrixdisplays.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung in Form einer monostabilen Flüssigkristalldomäne vorliegt.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

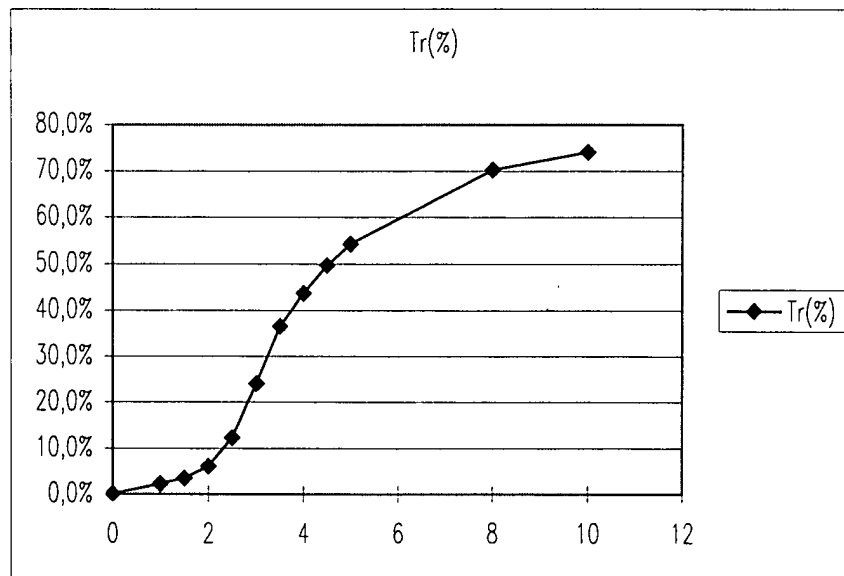


Fig.1

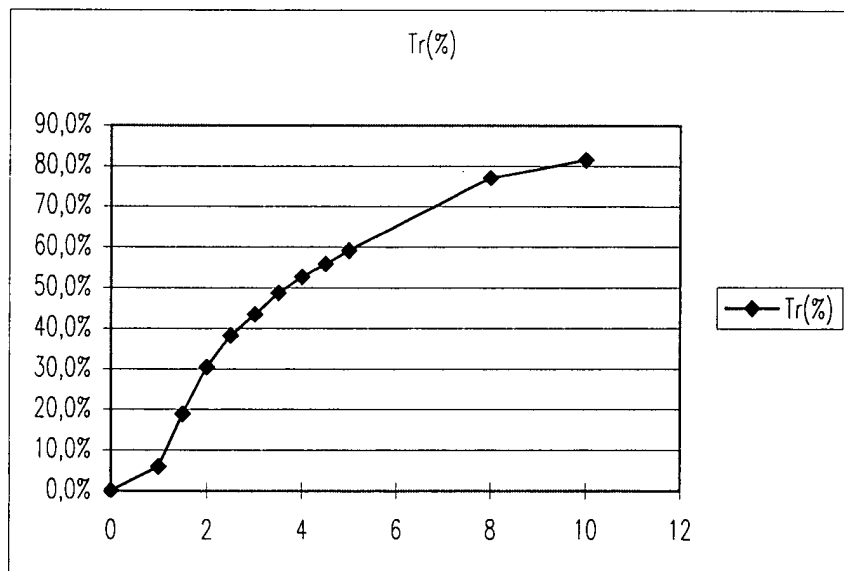


Fig.2

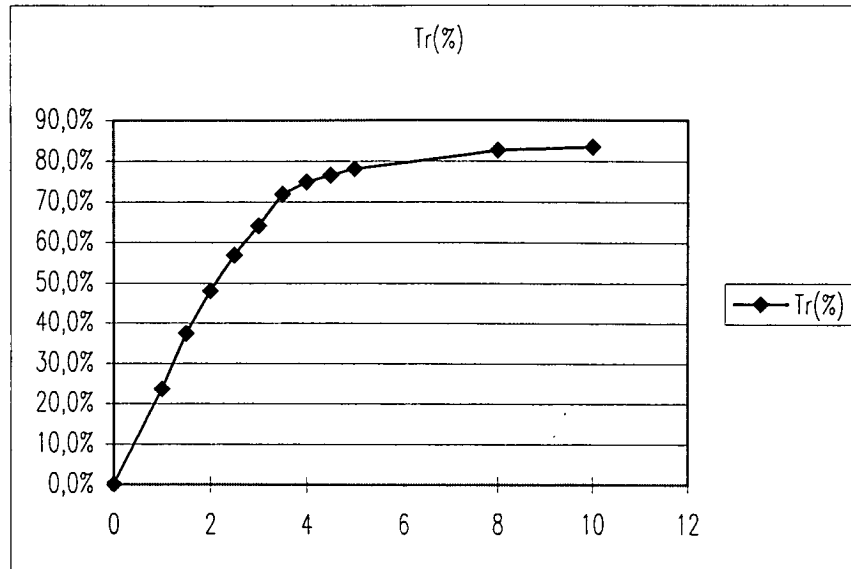


Fig.3

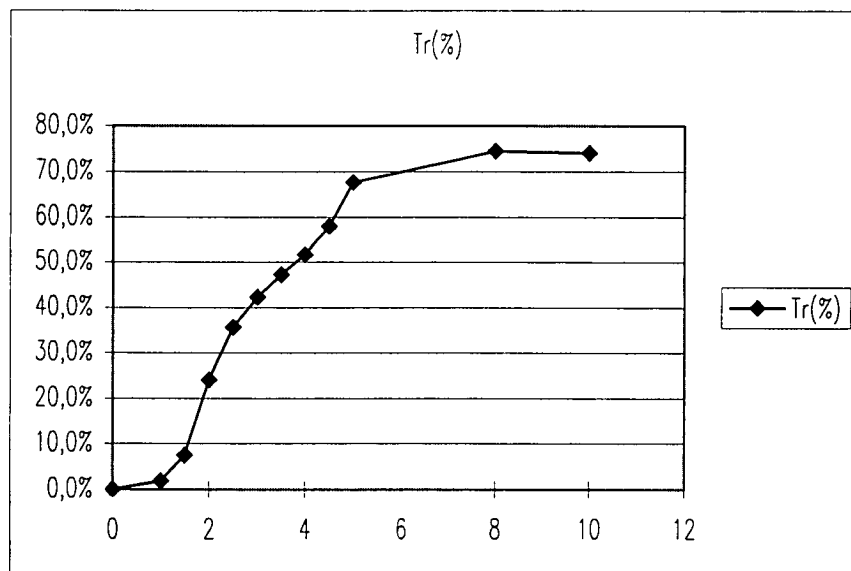


Fig.4

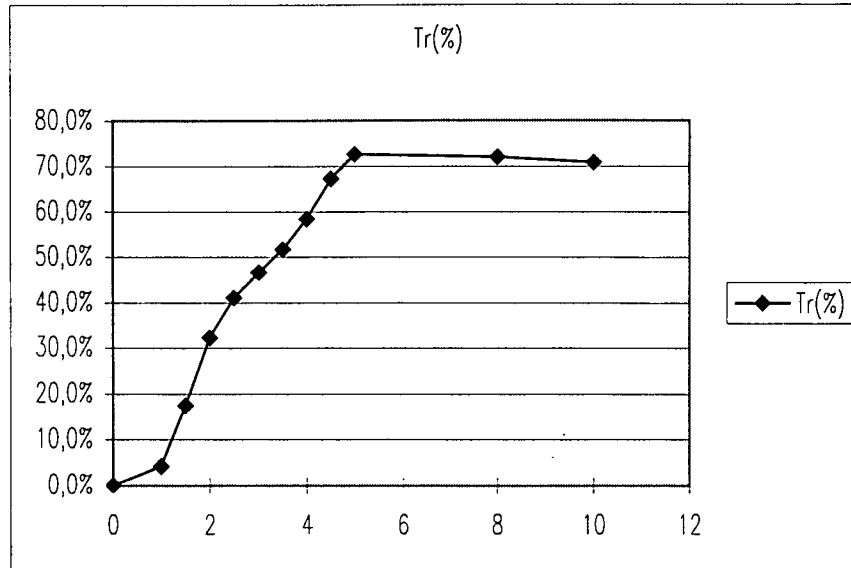


Fig.5

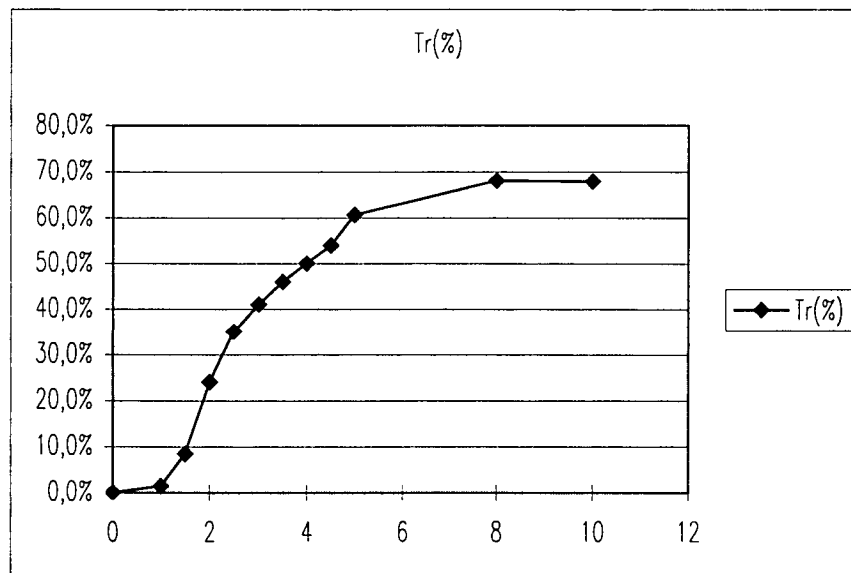


Fig.6

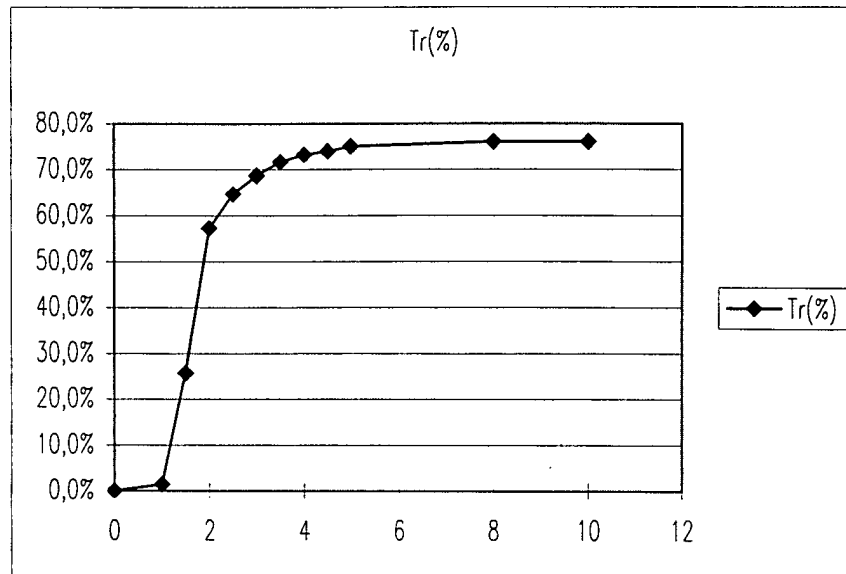


Fig.7

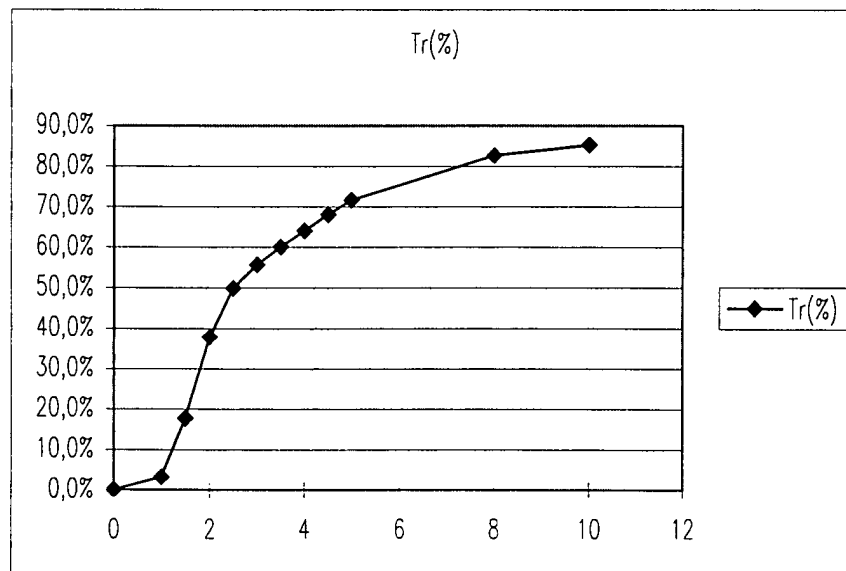


Fig.8

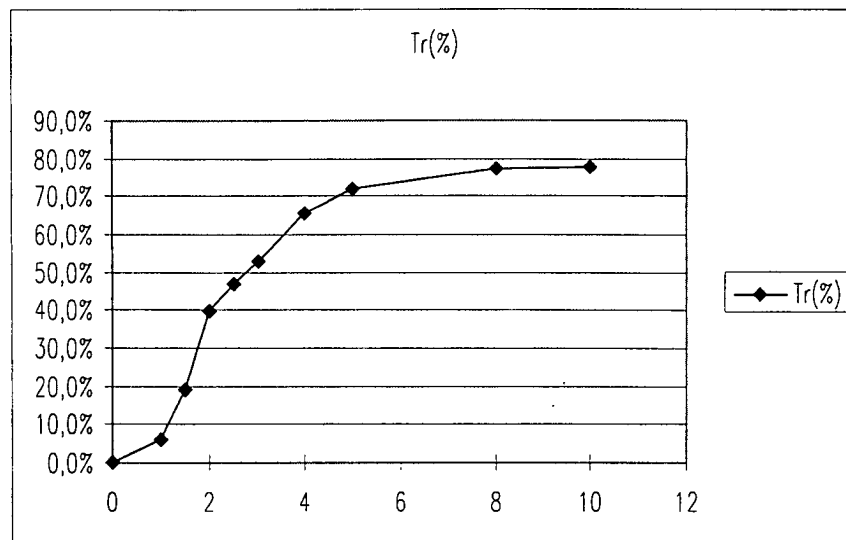


Fig.9