



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤1 Int. Cl.³: C 09 K 3/34
C 09 B 1/00
G 02 F 1/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

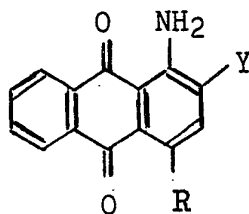
⑪

645 917

⑳ Gesuchsnummer:	7610/80	㉗ Inhaber:	Hitachi, Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo (JP) Mitsubishi Chemical Industries Limited, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
㉑ Anmeldungsdatum:	13.10.1980	㉘ Erfinder:	Imazeki, Shuji, Hitachi-shi (JP) Mukoh, Akio, Hitachi-shi (JP) Morishita, Hirosada, Hitachi-shi (JP) Imahori, Seiichi, Tama-ku/Kawasaki-shi (JP) Kaneko, Masaharu, Yamato-shi (JP) Ono, Hitoshi, Midori-ku/Yokohama (JP)
㉓ Priorität(en):	12.10.1979 JP 54-130785 08.01.1980 JP 55-712 28.05.1980 JP 55-70152 21.08.1980 JP 55-114937 08.09.1980 JP 55-123571	㉙ Vertreter:	Ammann Patentanwälte AG Bern, Bern
㉔ Patent erteilt:	31.10.1984		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	31.10.1984		

⑤4 Flüssigkristallzusammensetzungen und ihre Verwendung.

⑤7 Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten neben mindestens einem Flüssigkristallmaterial einen pleochroitischen Anthrachinonfarbstoff der Formel,



in der bedeuten:

R OH oder NH₂

und

Y (a) wenn R = OH ist:

Phenoxy, Alkoxy, Phenylthio oder Alkylthio, wobei diese Gruppen einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, und COXR' mit

X = O, S oder eine Gruppe NZ mit Z = H oder niederes Alkyl und

R' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine der

obigen Gruppen mit einem oder mehreren Substituenten

und

(b) wenn R = NH₂ ist:

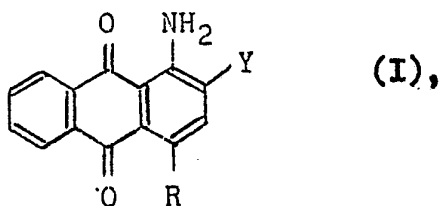
COXR' mit X und R' wie oben.

Der Ordnungsgrad der Anthrachinonfarbstoffe in den Flüssigkristallen entspricht Ordnungsparametern von 0,5 bis 1; die entsprechenden Flüssigkristallzusammensetzungen weisen einen sehr hohen Kontrast zwischen dem gefärbten und dem ungefärbten Zustand sowie ausgezeichnete Stabilität gegen Licht, Erhitzen und andere Einflüsse auf.

Die Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe erfolgt z.B. durch Einführung des Restes Y gegen eine abspaltbare Gruppe. Die Flüssigkristallzusammensetzungen werden für elektrooptische Anzeigevorrichtungen verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Flüssigkristallzusammensetzung mit mindestens einem Flüssigkristall, gekennzeichnet durch mindestens einen Anthrachinonfarbstoff der Formel (I)



in der bedeuten:

R OH oder NH₂ und

Y (a) wenn R = OH ist: Phenoxy, Alkoxy, Phenylthio oder Alkylthio, wobei diese Gruppen einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, oder COXR' mit X = O, S oder eine Gruppe NZ mit Z = H oder niederes Alkyl und R' = Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine dieser Gruppen mit einem oder mehreren Substituenten und

(b) wenn R = NH₂ ist: COXR' mit X und R' wie oben.

2. Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y im Fall R = OH mit einem oder mehreren C₁- bis C₁₈-Substituenten substituiert ist.

3. Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall Y = COXR' die Gruppe R' bei (a) R = OH mit einem oder mehreren C₁- bis C₁₈-Substituenten substituiert ist.

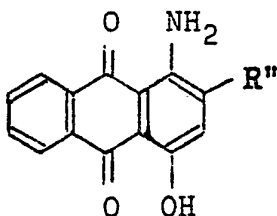
4. Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass im Fall Y = COXR' die Gruppe R' bei (b) R = NH₂ mit einem oder mehreren C₁- bis C₂₄-Substituenten substituiert ist.

5. Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkristall ein nematischer Flüssigkristall ist.

6. Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Flüssigkristall ein nematischer Flüssigkristall ist und eine optisch aktive Substanz enthält.

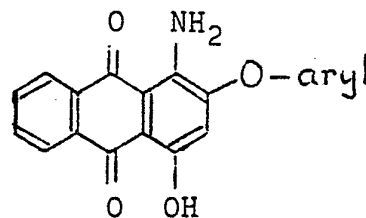
7. Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die optisch aktive Substanz eine chirale nematische Verbindung ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe der Formel I der Flüssigkristallzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit R = OH, gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

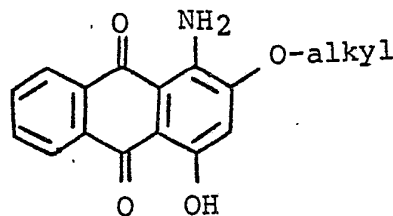


mit R'' = Halogen, oder eine Sulfonsäuregruppe mit einer Verbindung der Formel HY mit Y wie in Anspruch 1 in Gegenwart eines Säureakzeptors.

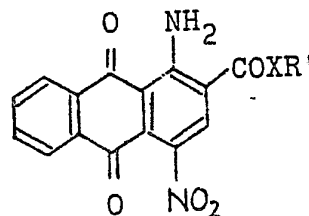
9. Verfahren zur Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe der Formel I der Flüssigkristallzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit R = OH, gekennzeichnet durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



mit einer Verbindung der Formel HY mit Y = Alkyl in Gegenwart eines Säureakzeptors zu der Verbindung



10. Verfahren zur Herstellung der Anthrachinonfarbstoffe der Formel I der Flüssigkristallzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit R = NH₂, gekennzeichnet durch Reduktion einer Verbindung der Formel



mit X und R' wie in Anspruch 1 mit einem Reduktionsmittel.

11. Verwendung der Flüssigkristallzusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung elektrooptischer Anzeigevorrichtungen.

12. Verwendung nach Anspruch 11 mit zwei Trägerplatten, von denen mindestens eine transparent ist, transparenten Elektroden zur Ansteuerung des Flüssigkristalls auf den einander gegenüberliegenden Oberflächen der Trägerplatten, einer zwischen die Trägerplatten eingeschalteten Flüssigkristallschicht und einer Einrichtung zum Anlegen eines elektrischen Feldes zur Ansteuerung des Flüssigkristalls über die transparenten Elektroden, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkristallschicht mindestens eine Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält oder aus ihr besteht.

Die Erfindung betrifft sog. guest-host-Flüssigkristallzusammensetzungen sowie Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen mit derartigen Zusammensetzungen.

In Anzeigevorrichtungen auf Flüssigkristall-Basis werden allgemein entweder die elektrooptischen Eigenschaften der Flüssigkristallmaterialien selbst oder die elektrooptischen Eigenschaften ausgenutzt, die durch die Wechselwirkung des Flüssigkristalls mit einem Fremdmaterial hervorgerufen werden.

Typische Beispiele hierfür sind etwa die sog. pleochroitischen Farbstoffe, die als Fremdmaterial ('guest') in einem Flüssigkristall wie etwa einem nematischen, cholesterinischen, smektischen oder ähnlichen Flüssigkristall ('host') gelöst werden.

Die pleochroitischen Farbstoffe lassen sich in zwei Grup-

pen einteilen. Die pleochroitischen Farbstoffe der ersten Gruppe sind so gebaut, dass bei ihnen die Richtung des Absorptions-Übergangsmoments im sichtbaren Bereich nahezu parallel zur Richtung der Moleküllängsachse liegt, wobei die Längsachse der Farbstoffmoleküle gut in der Richtung der Achse der Flüssigkristallmoleküle ausgerichtet ist, wenn der Farbstoff als Fremdmolekül im obigen Flüssigkristall gelöst ist. Derartige Farbstoffe werden als pleochroitische Farbstoffe mit parallelem Dichroismus bezeichnet.

Bei den pleochroitischen Farbstoffen der zweiten Gruppe ist die Richtung des Absorptions-Übergangsmoments im sichtbaren Bereich nahezu senkrecht zur Richtung der Moleküllängsachse, wobei die Längsachse der Farbstoffmoleküle gut in der Richtung der Achsen der Flüssigkristallmoleküle ausgerichtet ist, wenn der Farbstoff als Fremdmolekül im obigen Flüssigkristall gelöst ist. Derartige Farbstoffe werden als pleochroitische Farbstoffe mit senkrechtem Dichroismus bezeichnet.

Die Erfindung betrifft Flüssigkristallzusammensetzungen, die einen pleochroitischen Farbstoff der ersten Gruppe enthalten, d.h. einen pleochroitischen Farbstoff mit parallelem Dichroismus. Der Grad der Ausrichtung der in einem derartigen Flüssigkristallmaterial gelösten pleochroitischen Farbstoffmoleküle kann durch den im folgenden näher erläuterten Ordnungsparameter S quantitativ ausgedrückt werden.

Wenn ein nematischer oder cholesterinischer Flüssigkristall, der einen derartigen pleochroitischen Farbstoff enthält, zwischen zwei einander gegenüberliegende Elektrodenplatten eingebracht und eine Spannung daran angelegt wird, zeigen die Flüssigkristallmoleküle je nach den dielektrischen Eigenschaften oder den Flieseigenschaften des Flüssigkristalls eine turbulente Bewegung oder werden in Richtung des elektrischen Feldes gleichmässig ausgerichtet. Da sich die Moleküle des pleochroitischen Farbstoffs ebenfalls in Wechselwirkung mit den Flüssigkristallmolekülen bewegen, tritt eine Änderung der relativen Richtung des Absorptions-Übergangsmoments der Moleküle des pleochroitischen Farbstoffs in bezug auf das einfallende Licht auf, wodurch sich die Lichtabsorptionseigenschaften derartiger Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen entsprechend verändern. Dieses Phänomen ist allgemein als sog. 'guest-host'-Effekt bekannt; durch Ausnutzung dieses Effekts lassen sich elektrisch gesteuerte farbige Anzeigevorrichtungen realisieren.

Derartige guest-host-Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen sind beispielsweise aus den US-PSen 4 154 746 und 3 960 751 sowie den GB-OSen 2 024 844 A und 2 011 940 A bekannt.

Zur Erzielung eines möglichst hohen Kontrastes zwischen dem EIN- und AUS-Zustand in auf dem guest-host-Effekt beruhenden Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen sollte der als Fremdmaterial eingesetzte pleochroitische Farbstoff in einen Zustand tief gefärbt und im anderen Zustand fast farblos sein. Zur Erzielung einer tiefen Färbung ist es daher erforderlich, dass das Absorptions-Übergangsmoment des pleochroitischen Farbstoffs parallel zum elektrischen Vektor des einfallenden weissen Lichts ausgerichtet ist, d.h. senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Um andererseits möglichst keine Färbung zu erzielen, ist es erforderlich, dass das Absorptions-Übergangsmoment der Moleküle des pleochroitischen Farbstoffs senkrecht zum elektrischen Vektor des einfallenden Lichts, d.h. parallel zu seiner Ausbreitungsrichtung, ausgerichtet ist.

Die Flüssigkristallmoleküle sowie die Farbstoffmoleküle unterliegen allerdings hinsichtlich ihrer Ausrichtung einer thermischen Fluktuation, so dass das Absorptions-Übergangsmoment nicht stets senkrecht oder parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts orientiert sein kann. Der Grad der Ausrichtung in einer bestimmten Richtung im Flüssigkristall ist daher von grossem Einfluss auf den Kontrast einer ent-

sprechenden Anzeigevorrichtung. Der Orientierungsgrad der Farbstoffmoleküle im Flüssigkristallmedium wird üblicherweise als numerischer Wert des Ordnungsparameters S angegeben, der sich aus folgender Beziehung ergibt:

$$S = \frac{A_{//} - A_{\perp}}{2A_{\perp} + A_{//}} \quad 5$$

wobei $A_{//}$ und $A_{\perp}$ das Absorptionsvermögen der Farbstoffmoleküle für Licht bedeuten, das parallel bzw. senkrecht zur Orientierungsrichtung des Flüssigkristalls (host, director) polarisiert ist. Wenn $A_{//}$ und $A_{\perp}$ durch Messung der Absorptionsspektren ermittelt wurden, kann folglich der Ordnungsparameter des Farbstoffs im Trägermedium Flüssigkristall errechnet und die Orientierung des Farbstoffs ermittelt werden (zur Messung des Ordnungsparameters pleochroitischer Farbstoffe vgl. 'Absorption and Pitch Relationships in Dichroic Guest-Host Liquid Crystal Systems', H.S. Cole Jr., S. Aftergut, Journal of Chemical Physics 68 [1978] 896).

Der Wert des Ordnungsparameters des im 'Host'-Flüssigkristall gelösten pleochroitischen Farbstoffs kann theoretisch zwischen -0,5 und 1 betragen. Bei pleochroitischen Farbstoffen mit parallelem Dichroismus steigt der Ordnungsgrad der Orientierung des Farbstoffs im Flüssigkristall an, wenn der Wert des Ordnungsparameters sich dem Wert 1 nähert, wobei der Kontrast entsprechender Vorrichtungen verbessert werden kann.

Derartige pleochroitische Farbstoffe sollten Eigenschaften aufweisen, die folgenden Anforderungen genügen:

(1) Der pleochroitische Farbstoff sollte einen möglichst hohen Ordnungsparameter im als Trägermaterial dienenden Flüssigkristall aufweisen, um einen möglichst hohen Kontrast zwischen dem gefärbten und dem ungefärbten Zustand zu erzielen;

(2) durch Zusatz lediglich kleiner Mengen an Farbstoffen zum Flüssigkristallmaterial sollen klare Farben erzielbar sein;

(3) die pleochroitischen Farbstoffe sollten ausgezeichnete Lichtechtheit sowie Beständigkeit gegen Hitze, Wasser, Sauerstoff und dergleichen aufweisen.

Hinsichtlich (1) sollte der Wert des Ordnungsparameters üblicherweise bei Temperaturen in der Nähe von Raumtemperatur im Fall pleochroitischer Farbstoffe mit parallelem Dichroismus $\geq 0,5$ sein. Der Wert des Ordnungsparameters variiert üblicherweise auch für ein und denselben Farbstoff in einem gewissen Mass, wenn Bedingungen wie etwa die Art des als Trägermaterial dienenden Flüssigkristalls, die Konzentration des Farbstoffs, die Temperatur und andere Einflussgrössen verändert werden.

Unter den bekannten pleochroitischen Farbstoffen gibt es nur sehr wenige Farbstoffe, die den obigen Anforderungen (1) bis (3) entsprechen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Flüssigkristallzusammensetzungen anzugeben, die einen pleochroitischen Anthrachinonfarbstoff enthalten, der den obigen Anforderungen (1) bis (3) genügt und sich günstig für Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen einsetzen lässt. Die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen sollen ferner für Farb-anzeigevorrichtungen verwendbar sein, wobei rote, blaue und bläulich-purpurfarbene Farbtöne möglich sein sollen.

Die Aufgabe wird anspruchsgemäss gelöst.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezug auf die Zeichnung näher erläutert; es zeigen:

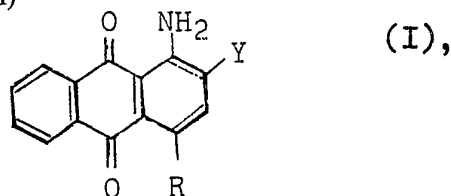
Fig. 1, 2, 15(a) und 15(b): Schematische Querschnittsansichten von 'Guest-Host'-Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen;

Fig. 3, 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17 und 18: Diagramme zur Erläuterung der spektroskopischen Eigenschaften von Flüssigkristallzusammensetzungen vom 'Guest-Host'-Typ der

erfindungsgemässen Beispiele und

Fig. 4, 7, 11 und 19: Diagramme zur Erläuterung der Beziehung zwischen der prozentualen Änderung der Extinktion von 'Guest-Host'-Flüssigkristallzusammensetzungen und der Dauer beschleunigter Bewitterung im beschleunigten Bewitterungstest mit einem Bewitterungstestgerät.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten mindestens einen Flüssigkristall und sind gekennzeichnet durch mindestens einen Anthrachinonfarbstoff der Formel (I)



in der bedeuten:

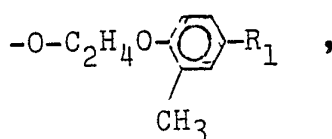
R OH oder NH₂ und

Y (a) wenn R = OH ist: Phenoxy, Alkoxy, Phenylthio oder Alkylthio, wobei diese Gruppen einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, oder COXR' mit X = O, S oder eine Gruppe NZ mit Z = H oder niederes Alkyl und R' = Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl, wobei die obigen Gruppen einen oder mehrere Substituenten aufweisen können, und

(b) wenn R = NH₂ ist: COXR' mit X und R' wie oben.

Wenn Y im obigen Fall (a) eine substituierte Phenoxygruppe darstellt, kann diese beispielsweise mit folgenden Gruppen substituiert sein: mit Alkylgruppen -C_nH_{2n+1}, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeutet, mit substituierten Alkylgruppen -C_nH_{2n}CN oder -C_nH_{2n}COOCH₃, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, Alkoxygruppen -OC_nH_{2n+1}, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeutet, Alkylbenzyl-oxygruppen, Aryloxyäthoxygruppen, Cyclohexylgruppen, Alkylcyclohexylgruppen, Phenylgruppen, Alkylphenylgruppen, Alkoxyphenylgruppen, Acyloxygruppen, Acylamino-gruppen, Sulfonyloxygruppen, Sulfonamidgruppen, Carbon-säureestergruppen, Carbamoylgruppen, Sulfonsäureester-gruppen, Sulfamoylgruppen, Alkylaminogruppen, Halogen-atomen, Nitrogruppen, Cyanogruppen, Methylthiogruppen und dergleichen.

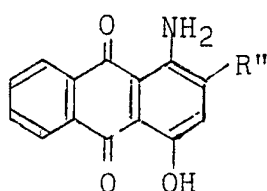
Die Alkoxygruppen von Y können -OC_nH_{2n+1} sein, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeutet; Beispiele für substituierte Alkoxygruppen sind etwa



wobei R₁ C_nH_{2n}CN oder C_nH_{2n}COOCH₃ und n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten.

Wenn Y eine substituierte Phenylthiogruppe darstellt, sind entsprechende Substituenten beispielsweise Alkylgruppen, Alkoxygruppen und/oder Hydroxylgruppen, wobei die Alkylthiogruppen die Formel -S-C_nH_{2n+1} aufweisen, in der n eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeutet.

Die obigen Anthrachinonfarbstoffe können beispielsweise durch Umsetzung einer Verbindung der Formel



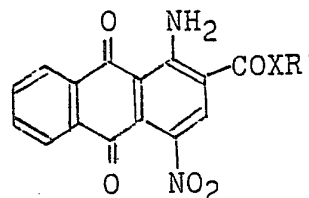
in der R'' ein Halogenatom, eine Aryloxygruppe oder eine Sulfonsäuregruppe darstellt, mit einer Verbindung der Formel HY mit Y wie oben in Gegenwart eines Säureakzeptors wie etwa eines Alkalicarbonats, Alkalihydroxids oder dergleichen herzustellen werden.

Der so hergestellte Farbstoff wird nach Reinigung etwa durch Säulenchromatographie, Umkristallisieren, Sublimation und dergleichen weiterverwendet. Diese Farbstoffe sind rot gefärbt.

Wenn Y COXR' darstellt, sind die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen durch mindestens einen Anthrachinonfarbstoff der allgemeinen Formel (I) gekennzeichnet, in der die Gruppe R' folgende Bedeutungen umfasst: Alkylgruppen wie Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl und dergleichen; substituierte Alkylgruppen, die beispielsweise mit Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Cycloalkylgruppen, Arylgruppen, Aryloxygruppen, Dialkylaminogruppen, heterocyclischen Gruppen und dergleichen substituiert sind; Cycloalkylgruppen wie Cyclohexyl und dergleichen; substituierte Cycloalkylgruppen, die beispielsweise substituiert sind mit Alkylgruppen, Cyclohexylgruppen, Alkylcyclohexylgruppen und dergleichen; substituierte Arylgruppen, die beispielsweise substituiert sind mit Phenylgruppen, Alkylphenylgruppen, Alkoxyphenylgruppen, Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Cycloalkylgruppen, Alkylcyclohexylgruppen, Hydroxygruppen, Acyloxygruppen, Acylaminogruppen, Sulfonyloxygruppen, Sulfonamidgruppen, Carbonsäureestergruppen, Carbamoylgruppen, Sulfonsäureestergruppen, Sulfamoylgruppen, Dialkylaminogruppen, Halogenatomen, Nitrogruppen, Cyanogruppen und dergleichen. Derartige Farbstoffe sind bläulich-purpurn gefärbt.

Im obigen Fall (b) ist R' von COXR' wie oben unter (a) angegeben definiert.

Diese Farbstoffe können beispielsweise durch Reduktion von Verbindungen der Formel



mit X und R' wie in Formel (I) mit Natriumsulfid, Hydrazinhydrat und dergleichen hergestellt werden.

Diese Anthrachinonfarbstoffe sind blau gefärbt.

Die erfindungsgemäss verwendbaren Flüssigkristalle können in einem sehr weiten Bereich ausgewählt werden, sofern sie im Betriebstemperaturbereich einen nematischen Zustand aufweisen. Der nematische Zustand von solchen Flüssigkristallen kann durch Zusatz optisch aktiver Substanzen in den cholesterinischen Zustand umgewandelt werden; entsprechende optisch aktive Substanzen sind im folgenden angegeben.

In der Tabelle 1 sind Substanzen bzw. Derivate angegeben, die sich erfindungsgemäss als nematische Flüssigkristalle eignen.

In Tabelle 1 bedeuten X' Nitro, Cyano oder Halogen und R² Alkyl oder Alkoxy.

Tabelle 1

Nr.	Art	Beispiele
1	Cyclohexylcyclohexanverbindungen	R^2 -  -  -X'
2	Phenylcyclohexanverbindungen	R^2 -  -  -X'
3	Diphenylverbindungen	R^2 -  -  -X'
4	Terphenylverbindungen	R^2 -  -  -  -X'
5	Cyclohexylcyclohexanoate	R^2 -  -COO-  -X'
6	Phenylcyclohexylcarboxylate	R^2 -  -COO-  -X'
7	Ester	R^2 -  -COO-  -X'
8	Diester	R^2 -  -COO-  -COO-  -X' X'-  -COO-  -COO-  -R ²
9	Diphenylcyclohexylcarboxylate	R^2 -  -COO-  -  -X'
10	Diphenylester	R^2 -  -  -COO-  -X' X'-  -  -COO-  -R ²

Nr.	Art	Beispiele
11	Thioester	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COS} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$
12	Schiff'sche Basen	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$ $\text{X}' - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}^2$
13	Pyrimidine	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2 - \text{X}'$ $R^2 - \text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$ $R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2 - \text{X}'$ $R^2 - \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$
14	Dioxan- verbindungen	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 - \text{X}'$
15	Cyclohexylmethyl- äther	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$ $R^2 - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{X}'$
16	Cinnamoyl- nitrilverbindungen	$R^2 - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{CH} - \text{X}'$

Sämtliche in Tabelle 1 aufgeführten Flüssigkristalle besitzen positive dielektrische Anisotropie; Flüssigkristalle auf der Basis von Estern, Azoxyverbindungen, Azoverbindungen, Schiff'schen Basen, Pyrimidinverbindungen, Diestern oder Diphenylestern mit negativer dielektrischer Anisotropie können zur Erzielung von Gemischen, die dann eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen, mit Flüssigkristallen mit positiver dielektrischer Anisotropie gemischt werden.

Unabhängig davon können erfindungsgemäss auch Flüssigkristalle mit negativer dielektrischer Anisotropie verwendet werden, sofern eine entsprechend geeignete Vorrichtung sowie ein entsprechendes Ansteuerungsverfahren verwendet werden.

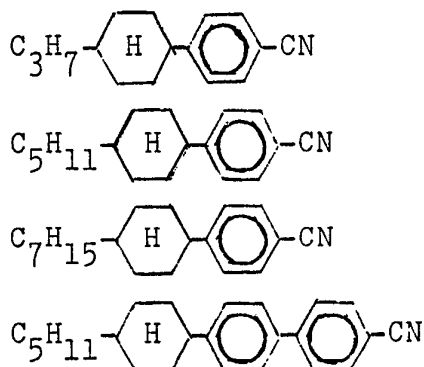
Als optisch aktive Substanzen eignen sich chirale nematische Verbindungen wie beispielsweise Verbindungen, die

durch Einführung optisch aktiver Gruppierungen wie etwa 2-Methylbutyl, 3-Methylbutoxy, 3-Methylpentyl, 3-Methylpentoxy, 4-Methylhexyl, 4-Methylhexyloxy und dergleichen in einen nematischen Flüssigkristall erhalten werden. Hierbei können Alkoholderivate wie 1-Methanol, d-Borneol und dergleichen, Ketonderivat wie d-Campher, 3-Methylcyclohexan und dergleichen, Carbonsäurederiv. wie d-Citronellinsäure, 1-Campfersäure und dergleichen, Aldehydderivate wie d-Citronellal und dergleichen, Alkenderivate wie d-Limonen und dergleichen sowie andere Amine, Amide, Nitrilderivate und dergleichen (vgl. die JA-OS 45 546/76) verwendet werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Als Flüssigkristall wurde ein Gemisch verwendet, das durch Zugabe von 7 Gew.-% 4-(2-Methylbutyl)-4'-cyanodiphenyl als optisch aktive Substanz zu einem Flüssigkristall der Phenylcyclohexanreihe (ZLI-1132, Hersteller Merck AG) hergestellt worden war; das eingesetzte Flüssigkristallmaterial bestand aus folgenden vier Verbindungen:



Die in Tabelle 2 aufgeführten Anthrachinonfarbstoffe wurden jeweils als Farbstoff-Fremdmaterial zu dem entsprechenden Flüssigkristallmaterial zugegeben, wobei das resultierende Gemisch zur Auflösung des Farbstoffs wiederholt auf 70 °C oder darüber erhitzt, im isotrop flüssigen Zustand ausreichend gerührt und anschließend abkühlen gelassen wurde.

Die so hergestellten obigen Flüssigkristallzusammensetzungen wurden in eine Fig. 1 entsprechenden Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung eingebracht, die anschließend verschlossen wurde; die Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung bestand aus einer oberen und einer unteren Glasplatte mit transparenten Elektroden 4 und 4', deren mit dem Flüssigkristall 3 in Kontakt kommende Oberflächen nach Beschichtung mit einem Kunstharz der Polyamidreihe und Härtung einer Reibbehandlung unterzogen worden waren; der Abstand betrug 10 µm.

Wenn bei der der obigen Orientierungsbehandlung unterzogenen Vorrichtung von Fig. 1 keine Spannung angelegt wird, befindet sich die Flüssigkristallzusammensetzung im cholesterinischen Zustand (sog. Grandjean-Zustand), in dem

die Helixachsen 7 senkrecht auf der Oberfläche der Glasplatten stehen und die Farbstoffmoleküle 2 (Guest) folglich aufgrund der Orientierung des Flüssigkristalls 3 (Host) gleiche Orientierung aufweisen. Die Vorrichtung erscheint daher intensiv gefärbt.

Wenn an diese Vorrichtung eine Wechselspannung von 30 V, 50 Hz, angelegt wird, erscheint die Vorrichtung nahezu ungefärbt, da die Flüssigkristallzusammensetzung eine derartige homöotrope Orientierung aufweist, dass die Orientierungsrichtung senkrecht zur Oberfläche der Glasplatten ist, wobei die Farbstoffmoleküle 2 aufgrund der Orientierung des Flüssigkristalls 3 die gleiche Orientierung aufweisen, wie in Fig. 2 dargestellt ist.

Durch Erhitzen der Vorrichtung auf 70 °C oder darüber, was etwa mit einem durch einen in die Nähe gebrachten, mit einem Widerstandsdraht beheizten Kupferblock geschehen kann, geht die Flüssigkristallzusammensetzung in den isotrop flüssigen Zustand über, wobei die Flüssigkristallmoleküle wie auch die Farbstoffmoleküle statistisch angeordnet sind.

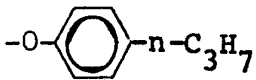
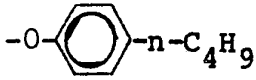
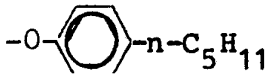
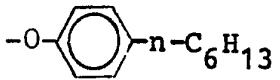
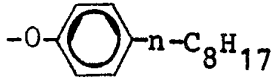
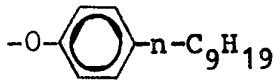
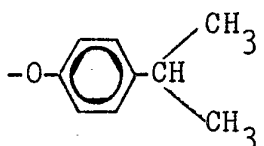
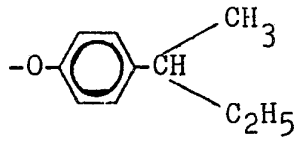
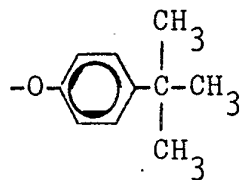
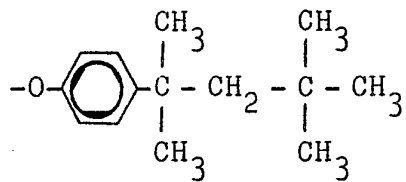
Die Absorptionsspektren in der obigen Guest-Host-Vorrichtung im sichtbaren Spektralbereich wurden im Grandjean-Zustand, im homöotropen Zustand sowie im isotropen Zustand gemessen, wobei die Extinktion und die Wellenlänge der Absorptionsmaxima für jeden der obigen Zustände ermittelt wurden. Bei der Ermittlung der Extinktion des Farbstoffs wurde eine Korrektur für die durch das Flüssigkristallmaterial selbst bedingte Extinktion und den von der Vorrichtung hervorgerufenen Reflexionsverlust angebracht. Unter Verwendung der so erhaltenen Werte für die Extinktion des Farbstoffs in jedem der oben angegebenen Zustände wurden die Werte für den Ordnungsparameter nach dem obigen Verfahren berechnet.

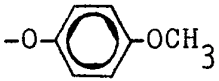
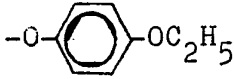
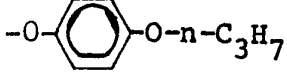
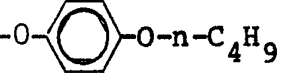
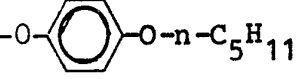
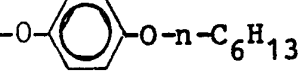
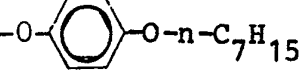
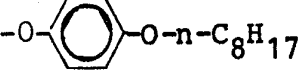
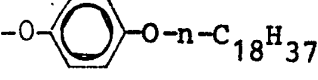
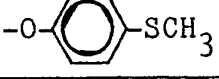
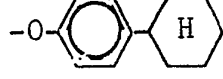
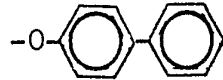
Die zur Ermittlung des Ordnungsparameters für die in Tabelle 2 angegebenen Farbstoffe verwendete zugesetzte Menge an Farbstoff hängt von der Art des Farbstoffs ab und beträgt $\geq 0,1$ Gew.-% und vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Flüssigkristallgewicht. Die Werte des Ordnungsparameters ändern sich ferner in manchen Fällen etwas, wenn die Art des Flüssigkristall-Trägermaterials oder die Farbstoffkonzentration verändert werden.

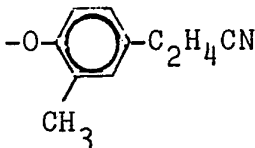
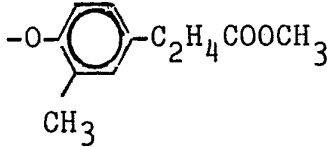
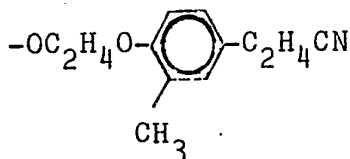
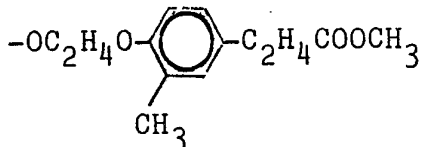
Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und der Ordnungsparameter sind in Tabelle 2 für jeden Farbstoff angegeben.

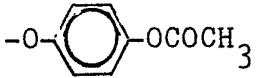
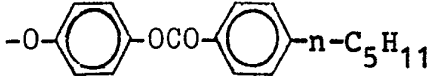
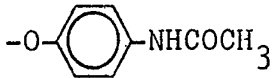
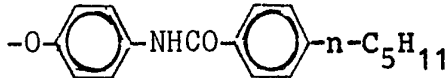
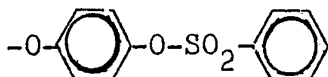
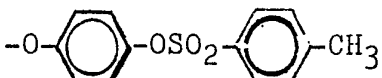
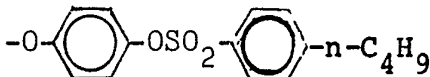
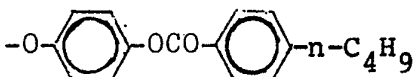
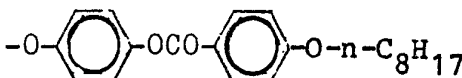
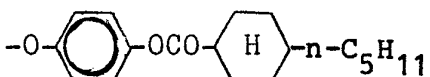
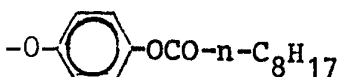
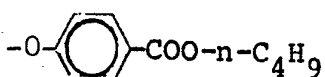
Tabelle 2

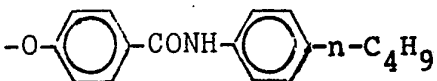
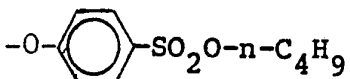
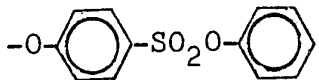
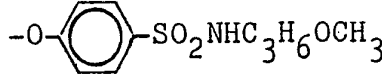
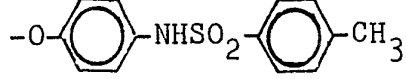
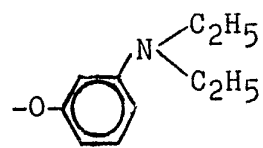
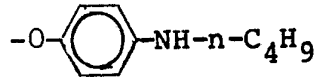
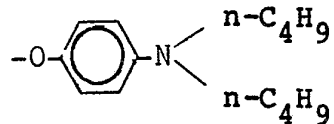
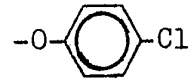
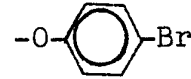
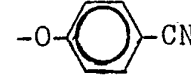
Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorptionsmaximums (nm)	Ordnungsparameter
	R	Y		
1	OH		518	0.65
2	"		519	0.64
3	"		518	0.68

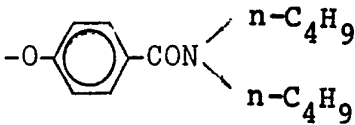
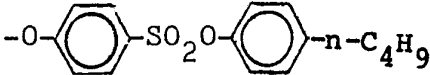
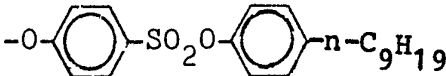
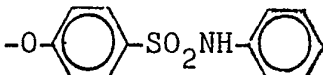
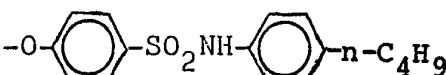
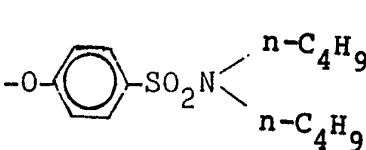
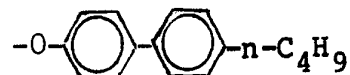
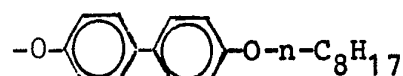
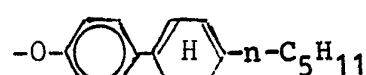
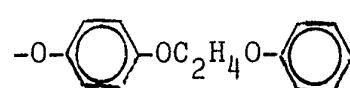
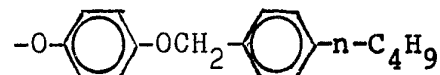
Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
4	"		518	0.58
5	"		519	0.69
6	"		519	0.65
7	OH		518	0.63
8	"		518	0.61
9	"		518	0.63
10	"		518	0.65
11	"		518	0.67
12	OH		518	0.66
13	"		518	0.67

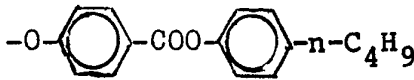
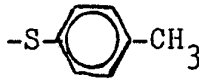
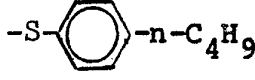
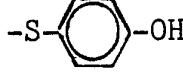
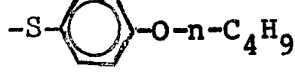
Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
14	"		523	0.63
15	"		518	0.64
16	"		519	0.65
17	OH		518	0.62
18	"		518	0.67
19	"		518	0.67
20	"		518	0.67
21	"		519	0.66
22	"		518	0.63
23	"		518	0.65
24	OH		518	0.69
25	"		523	0.62

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
26	"		520	0.60
27	"		522	0.61
28	"		521	0.61
29	OH		518	0.62
30	"	-OCH ₃	518	0.57
31	"	-O-n-C ₈ H ₁₇	519	0.64
32	"	-O-n-C ₁₁ H ₂₃	518	0.62
33	"	-O-n-C ₁₈ H ₃₇	518	0.60
34	"	-S-n-C ₈ H ₁₇	537	0.57
35	OH	-S-n-C ₁₈ H ₃₇	537	0.56

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
36	"		519	0.60
37	"		519	0.66
38	"		520	0.59
39	"		520	0.66
40	"		520	0.59
41	OH		520	0.60
42	"		520	0.62
43	"		519	0.66
44	"		519	0.67
45	"		519	0.66
46	"		520	0.59
47	"		522	0.60

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
48	OH		520	0.65
49	"		523	0.55
50	"		521	0.63
51	"		522	0.57
52	"		519	0.65
53	"		526	0.38
54	OH		520	0.68
55	"		519	0.57
56	"		526	0.60
57	"		520	0.62
58	"		522	0.59
59	"		559	0.44

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
60	OH		520	0.59
61	"		521	0.61
62	"		521	0.60
63	"		522	0.66
64	"		522	0.65
65	"		522	0.56
66	OH		519	0.68
67	"		519	0.67
68	"		519	0.66
69	"		521	0.60
70	"		518	0.64

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
71	"		522	0.60
72	"		534	0.52
73	OH		534	0.50
74	"		534	0.51
75	"		534	0.54
76	"		534	0.53

Die in Tabelle 2 aufgeführten pleochroitischen Anthrachinonfarbstoffe besitzen ausgezeichnete Löslichkeit in Flüssigkristallmaterialien.

Eine Lösung jedes der in Tabelle 2 aufgeführten Farbstoffe in einem Flüssigkristall (ZLI-1132, Hersteller Merck AG) wurde in einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung eingesetzt und darin dicht abgeschlossen, die aus zwei transparenten Trägerplatten aus Glas von 3 mm Dicke aufgebaut war, und anschliessend mit einem handelsüblichen Bewitterungstestgerät (Sunshine Weather Meter) jeweils einem beschleunigten Bewitterungstest unterzogen, wie im folgenden näher ausgeführt ist.

Dabei ergab sich, dass die prozentuale Verringerung der Extinktion bei sämtlichen Farbstoffen 100 h nach der beschleunigten Bewitterung 10% oder weniger betrug, woraus hervorgeht, dass die erfindungsgemässen Farbstoffe hohe Lichtbeständigkeit aufweisen.

Beispiel 2

Eine Lösung von 1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 1 von Tabelle 2 in den gleichen Flüssigkristallmaterialien wie in Beispiel 1 wurde in dieselbe Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung eingebracht und darin dicht verschlossen.

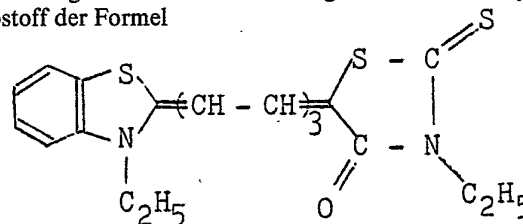
Bei Verwendung des obigen pleochroitischen Farbstoffs lag hellrote Färbung vor, wenn keine Spannung angelegt war; beim Anlegen einer Spannung trat eine sehr hell rote Färbung auf, wobei der Kontrast zwischen dem EIN- und dem AUS-Zustand gut war. In Fig. 3 sind die Absorptionsspektren der obigen Vorrichtung dargestellt, die ohne angelegte Spannung (Kurve A) und mit angelegter Spannung (Kurve B) erhalten wurden. Die Wellenlänge des Absorptionsmaxi-

mums und der Ordnungsparameter des Farbstoffs betrugen bei diesem Beispiel im obigen Flüssigkristall als Trägermaterial 518 nm bzw. 0,65.

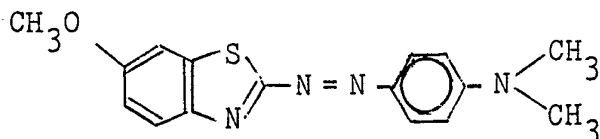
Die Vorrichtung wurde anschliessend 1 h im Bewitterungstestgerät belassen, wobei die Änderung in der Absorption ermittelt wurde. Für Vergleichszwecke wurden repräsentative herkömmliche Farbstoffe in gleicher Weise wie im Fall des obigen Anthrachinonfarbstoffs einem beschleunigten Bewitterungstest unterzogen.

Das bei diesem Beispiel verwendete Bewitterungstestgerät emittierte kontinuierlich intensives, nahezu weisses Licht, das von einer Kohlebogenlampe erzeugt wurde. Ferner wurde Wasser bei einer Rate von 18 min auf 120 min direkt auf die Probe aufgesprüht, wobei das Innere des Probenraums des Bewitterungstestgeräts auf Atmosphärendruck gehalten wurde und darin eine Temperatur von 35 bis 60 °C und eine relative Feuchte von 30 bis 70% aufrechterhalten wurden.

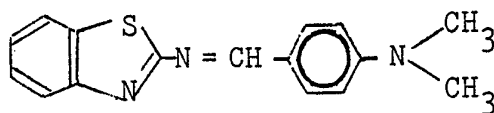
In Fig. 4 sind die Ergebnisse des beschleunigten Bewitterungstests mit dem obigen Bewitterungstestgerät dargestellt. Die Kurven 11, 12, 13 und 14 zeigen die Änderung der Extinktion der Vorrichtung, in der eine Flüssigkristallzusammensetzung mit dem Farbstoff dieses Beispiels (Kurve 11), eine Flüssigkristallzusammensetzung mit einem Merocyanin-



(Kurve 12), eine Flüssigkristallzusammensetzung mit einem Azofarbstoff der Formel



(Kurve 13) bzw. ein Azomethinfarbstoff der Formel



(Kurve 14) dicht eingeschlossen worden waren.

Aus Fig. 4 geht hervor, dass der erfindungsgemäss verwendete Farbstoff im Vergleich zu den herkömmlichen dichroitischen Farbstoffen sehr hohe Stabilität besitzt. Die prozentuale Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung mit dem Anthrachinonfarbstoff dieses Beispiels betrug 100 h nach der beschleunigten Bewitterung mit dem oben angegebenen Bewitterungstestgerät 10% oder weniger.

Die transparenten Trägerplatten aus Glas der in diesem Beispiel verwendeten Vorrichtung besaßen eine Durchlässigkeit von nahezu 0 bei Wellenlängen ≤ 300 nm.

Beispiel 3

In der gleichen Vorrichtung wie in Beispiel 2 wurde eine Flüssigkristallzusammensetzung eingesetzt, die durch Zusatz von 1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 5 von Tabelle 2 als pleochroitischer Farbstoff zu den gleichen Flüssigkristallen (die 7 Gew.-% optisch aktive Substanz enthielten) wie in Beispiel 2 hergestellt war; die Absorptionsspektren der Vorrichtung

wurden ohne und mit angelegter Spannung gemessen.

Auch in diesem Fall konnte ein guter Kontrast zwischen dem EIN- und dem AUS-Zustand erzielt werden. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und der Ordnungsparameter des Farbstoffs dieses Beispiels im obigen Flüssigkristall betrugen 519 nm bzw. 0,69.

Aufgrund des 100 h wie in Beispiel 2 durchgeführten beschleunigten Bewitterungstests betrug die Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung $\leq 10\%$, woraus die ausgezeichnete Stabilität des erfindungsgemäss eingesetzten Farbstoffs hervorgeht.

Beispiel 4

Eine durch Zusatz von 3 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 19 von Tabelle 2 als pleochroitischer Farbstoff in den gleichen Flüssigkristallen (Gehalt an optisch aktiver Substanz 7 Gew.-%) wie in Beispiel 2 hergestellte Flüssigkristallzusammensetzung wurde in die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 2 eingebracht, worauf die Absorptionsspektren der Vorrichtung ohne und mit angelegter Spannung gemessen wurden.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 5 dargestellt. Auch in diesem Fall wurde ein guter Kontrast zwischen dem AUS-Zustand A und dem EIN-Zustand B erhalten.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums sowie der Ordnungsparameter des Farbstoffs dieses Beispiels im obigen Flüssigkristall betrugen 518 nm bzw. 0,67.

Bei dem wie in Beispiel 2 100 h lang durchgeführten beschleunigten Bewitterungstest betrug die Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung $\leq 10\%$, woraus die ausgezeichnete Stabilität des erfindungsgemäss eingesetzten Farbstoffs hervorgeht.

Beispiel 5

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums sowie der Ordnungsparameter der in Tabelle 3 aufgeführten Farbstoffe wurden wie in Beispiel 1 bestimmt.

Tabelle 3

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorptionsmaximums (nm)	Ordnungsparameter
	R	Y		
1	NH ₂	-COOCH ₃	638	0.69
2	"	-COOC ₂ H ₅	638	0.68
3	"	-COO-n-C ₃ H ₇	638	0.66
4	"	-COO-n-C ₄ H ₉	638	0.66
5	"	-COO-n-C ₄ H ₉	638	0.64
6	"	-COO-n-C ₆ H ₁₃	638	0.66

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
7	"	$-\text{COO}-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	637	0.68
8	"	$-\text{COS}-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	644	0.70
9	NH_2	$-\text{COOCH}_2\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow n-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	637	0.62
10	"	$-\text{COO}-n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	638	0.67
11	"	$-\text{COO}-n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	638	0.68
12	"	$-\text{COS}-n-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	646	0.72
13	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	636	0.68
14	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	644	0.71
15	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_4\text{H}_9$	637	0.69
16	NH_2	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_9\text{H}_{19}$	637	0.69
17	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	637	0.74
18	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	640	0.62
19	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5$	639	0.69
20	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{11}$	638	0.66

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
21	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	638	0.65
22	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9$	638	0.64
23	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$	638	0.64
24	NH_2	$-\text{COSC}_2\text{H}_4\text{OH}$	646	0.67
25	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	600	0.62
26	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	638	0.65
27	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	638	0.60
28	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	638	0.66
29	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$	642	0.50
30	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_{10}$	644	0.75

Die in Tabelle 3 aufgeführten pleochroitischen Anthrachinonfarbstoffe weisen ebenfalls ausgezeichnete Löslichkeit in Flüssigkristallen auf.

Beispiel 6

Eine durch Lösen von 1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 7 von Tabelle 3 als pleochroitischer Farbstoff in den gleichen Flüssigkristallen (Gehalt an optisch aktiver Substanz 7 Gew.-%) wie in Beispiel 1 hergestellte Flüssigkristallzusammensetzung wurde in der gleichen Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung wie in Beispiel 2 eingesetzt. Das Anzeigeelement besaß eine sehr blass blaue Farbe bei angelegter Spannung und war hellblau ohne angelegte Spannung, wobei zwischen dem EIN- und dem AUS-Zustand ein guter Kontrast erzielt wurde.

Die Abhängigkeit der Extinktion von der Wellenlänge ist in Fig. 6 dargestellt. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und der Ordnungsparameter des Farbstoffs dieses Beispiels im Flüssigkristall betrugen 638 nm bzw. 0,68.

Die Ergebnisse des beschleunigten Bewitterungstests mit der obigen Vorrichtung unter Verwendung des angegebenen Bewitterungstestgeräts sind in Fig. 7 dargestellt. Kurve 21 entspricht der prozentualen Änderung der Extinktion der Vorrichtung mit dem erfindungsgemässen Farbstoff; die Kurven 12, 13 und 14 sind mit Vorrichtungen erhalten, in denen ein Merocyaninfarbstoff, ein Azofarbstoff bzw. ein Azomethinfarbstoff wie im Fall der Fig. 4 verwendet wurden.

Aus Fig. 7 geht die sehr hohe Stabilität des erfindungsgemässen Farbstoffs klar hervor.

Beispiel 7

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Vorrichtung wurden wie in Beispiel 6 gemessen, in der eine Flüssigkristallzusammensetzung mit dem Farbstoff Nr. 10 von Tabelle 3 verwendet war, die wie in Beispiel 6 hergestellt worden war.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 8 dargestellt. Die

Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs betrug 638 nm, sein Ordnungsparameter 0,67.

Nach Durchführung des beschleunigten Bewitterungstests über 100 h mit dem handelsüblichen Bewitterungstestgerät wie in Beispiel 6 betrug die Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung $\leq 10\%$.

Beispiel 8

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristallzusammensetzung mit 3 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 17 von Tabelle 3, die wie in Beispiel 6 hergestellt worden war, wurden in gleicher Weise gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 9 dargestellt. Auch in diesem Fall wurde zwischen dem EIN- und dem AUS-Zustand ein guter Kontrast erzielt.

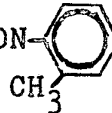
Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums betrug für den Farbstoff dieses Beispiels im obigen Flüssigkristall 637 nm, der Ordnungsparameter 0,74.

Im 100 h wie in Beispiel 2 durchgeführten beschleunigten Bewitterungstest betrug die Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung $\leq 10\%$, woraus die ausgezeichnete Stabilität des Farbstoffs dieses Beispiels hervorgeht.

Beispiel 9

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums und der Ordnungsparameter wurden für die in Tabelle 4 dargestellten Farbstoffe wie in Beispiel 1 gemessen.

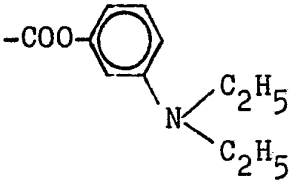
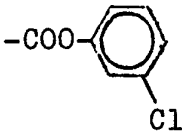
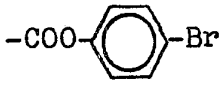
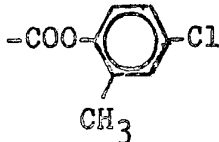
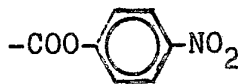
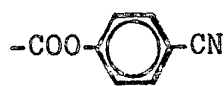
Tabelle 4

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorptionsmaximums (nm)	Ordnungsparameter
	R	Y		
1	NH ₂	-COO- 	642	0.72
2	"	-COS- 	642	0.67
3	"	-CON-  CH ₃	599	0.53
4	"	-COO-  -CH ₃	642	0.72
5	"	-COO-  -n-C ₃ H ₇	642	0.73
6	"	-COO-  -n-C ₄ H ₉	642	0.74
7	NH ₂	-COO-  -CH CH ₃ C ₂ H ₅	642	0.72
8	"	-COO-  -n-C ₉ H ₁₉	641	0.68

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
9	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$	642	0.67
10	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$	641	0.69
11	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	612	0.69
12	"	$-\text{CON}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	599	0.54
13	NH ₂	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$	612	0.68
14	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	646	0.69
15	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	646	0.68
16	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	642	0.70
17	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-n-C}_3\text{H}_7$	642	0.71
18	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-n-C}_6\text{H}_{13}$	642	0.71
19	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-n-C}_{18}\text{H}_{37}$	641	0.69
20	NH ₂	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	612	0.68
21	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	646	0.67

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
22	"		642	0.73
23	"		646	0.73
24	"		646	0.74
25	"		646	0.75
26	"		646	0.72
27	NH ₂		646	0.71
28	"		646	0.71
29	"		642	0.70
30	"		644	0.71
31	"		644	0.72
32	"		644	0.74
33	"		644	0.74
34	NH ₂		644	0.75

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
35	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-n-\text{C}_8\text{H}_{17}$	644	0.73
36	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_3$	639	0.67
37	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_4\text{H}_9$	639	0.69
38	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_4\text{H}_9$	642	0.70
39	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_9\text{H}_{19}$	639	0.69
40	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	642	0.70
41	NH ₂	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	643	0.71
42	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	642	0.73
43	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$	639	0.70
44	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4$	642	0.68
45	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_4\text{H}_9$	639	0.68
46	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_4\text{H}_9$	642	0.69
47	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-n-\text{C}_4\text{H}_9$	639	0.68

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
48	NH ₂		642	0.71
49	"		642	0.66
50	"		644	0.73
51	"		643	0.70
52	"		643	0.71
53	"		643	0.72

Beispiel 10

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung wurden wie in Beispiel 9 gemessen, in der eine Flüssigkristallzusammensetzung eingesetzt war, die durch Zusatz von 7 Gew.-% 4-(2-Methylbutyl)-4'-cyanodiphenyl zum Flüssigkristallmaterial ZLI-1132 hergestellt war und 4,7 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 enthielt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 10 dargestellt.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums sowie der Ordnungsparameter des Farbstoffs dieses Beispiels im Flüssigkristall betrugen 642 nm bzw. 0,74.

Die Ergebnisse des mit dem angegebenen Bewitterungstestgeräts durchgeführten beschleunigten Bewitterungstests sind in Fig. 11 dargestellt.

Kurve 31 entspricht dem erfindungsgemässen Farbstoff, während die Kurven 12, 13 und 14 den angegebenen herkömmlichen Farbstoffen entsprechen. Aus der Fig. 11 zu entnehmenden Änderung der Extinktion der Vorrichtung geht hervor, dass der erfindungsgemäss eingesetzte Farbstoff dieses Beispiels im Vergleich zu den herkömmlichen Farbstoffen sehr stabil ist.

Beispiel 11

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristallzusammensetzung (gleiches Flüssigkristallgemisch wie in

Beispiel 10) mit 3 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 7 von Tabelle 4 wurden wie in Beispiel 9 gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 12 dargestellt.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieses Farbstoffs betrug 642 nm, sein Ordnungsparameter 0,72.

Aufgrund des beschleunigten Bewitterungstests mit dem angegebenen Bewitterungstestgerät betrug die Abnahme der Extinktion der Flüssigkristallzusammensetzung nach 100 h $\leq 10\%$.

Beispiel 12

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristallzusammensetzung (gleiches Flüssigkristallgemisch wie in Beispiel 10) mit 1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 37 von Tabelle 4 wurden wie in Beispiel 9 gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 13 dargestellt. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieses Farbstoffs betrug 639 nm, sein Ordnungsparameter 0,69.

Die Abnahme der Extinktion aufgrund des oben angegebenen beschleunigten Bewitterungstests betrug $\leq 10\%$.

Beispiel 13

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristallzusammensetzung (gleiches Flüssigkristallgemisch wie in Beispiel 10) mit 3 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 48 von Tabelle 4

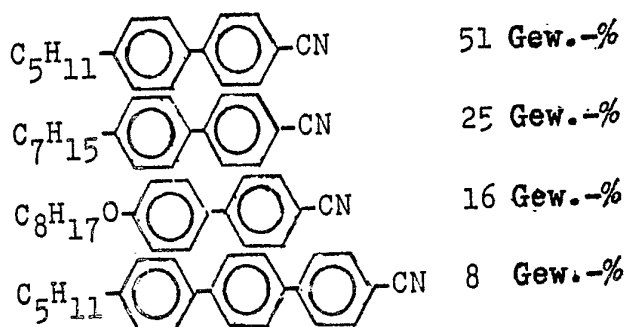
wurden wie in Beispiel 9 gemessen; die Ergebnisse sind in Fig. 14 dargestellt.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieses Farbstoffs betrug 642 nm, sein Ordnungsparameter 0,71.

Die Abnahme der Extinktion im obigen beschleunigten Bewitterungstest betrug $\leq 10\%$.

Beispiel 14

In eine Anzeigevorrichtung mit einem Plattenabstand von etwa 10 μm , die einer Behandlung zur homogenen Orientierung unterzogen worden war, wurde eine Flüssigkristallzusammensetzung eingebracht und dicht versiegelt, die durch Zusatz von 2 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 zu einem nematischen Flüssigkristall mit positiver dielektrischer Anisotropie (E-7, Hersteller BDH Co., Ltd., GB) hergestellt worden war; das Flüssigkristallgemisch bestand aus folgenden vier Verbindungen:

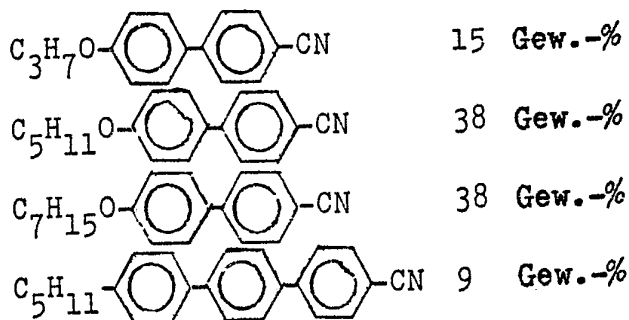


Wenn bei derartigen Vorrichtungen keine Spannung angelegt ist, sind die Flüssigkristallmoleküle und die Moleküle des pleochroitischen Farbstoffs in der Weise homogen orientiert, dass die Moleküle in einer definierten Richtung angeordnet sind, wie aus Fig. 15(a) hervorgeht. Wenn andererseits eine Spannung anliegt, sind die Flüssigkristallmoleküle und die Moleküle des pleochroitischen Farbstoffs so angeordnet, wie in Fig. 15(b) dargestellt ist.

In Fig. 16 sind die spektroskopischen Eigenschaften für parallel zur Orientierungsrichtung der Flüssigkristallmoleküle polarisiertes Licht (Kurve A') und senkrecht zur Orientierungsrichtung der Flüssigkristallmoleküle polarisiertes Licht (Kurve B') dargestellt. Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs betrug 642 nm, sein Ordnungsparameter 0,74.

Beispiel 15

Ein Flüssigkristallgemisch (E-9, Hersteller BDH Co., Ltd.), das aus folgenden vier Verbindungen bestand

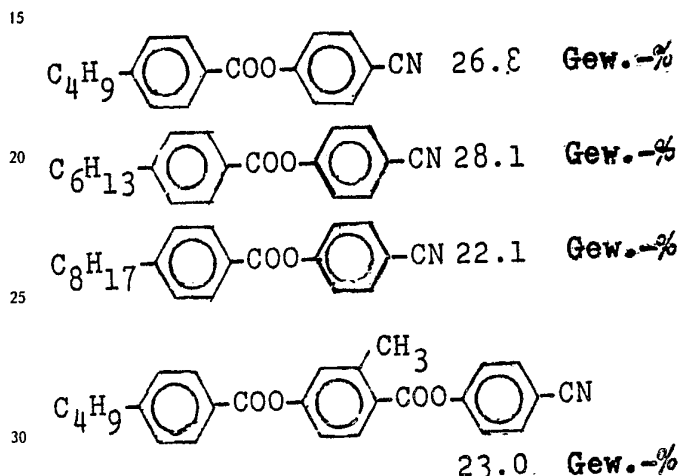


wurde mit 2 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 versetzt; die resultierende Flüssigkristallzusammensetzung wurde wie in Beispiel 14 zu einer homogenen Orientierung gebracht. Die spektroskopischen Eigenschaften der Flüssigkristallzusammensetzung sind in Fig. 17 dargestellt.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs betrug 642 nm, sein Ordnungsparameter 0,75.

Beispiel 16

Durch Zusatz von 2,1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 zu einem Flüssigkristallgemisch (TN-101, Hersteller Hoffman la Roche AG), die folgenden vier Verbindungen enthielt:

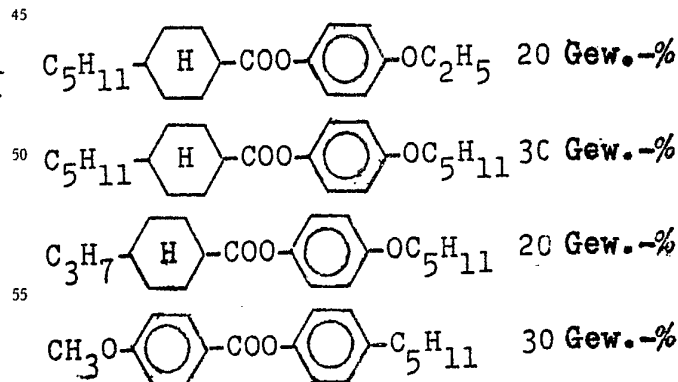


wurde eine Flüssigkristallzusammensetzung hergestellt, die wie in Beispiel 14 in eine homogene Orientierung gebracht wurde.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs betrug 641 nm, sein Ordnungsparameter 0,66.

Beispiel 17

Eine durch Zusatz von 1,8 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 zu einem Flüssigkristallgemisch mit folgenden vier Verbindungen

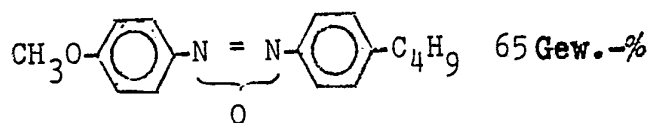
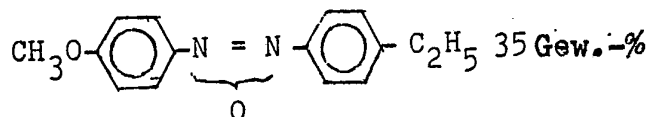


hergestellte Flüssigkristallzusammensetzung wurde wie in Beispiel 14 homogen orientiert.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farbstoffs betrug 641 nm, sein Ordnungsparameter 0,67.

Beispiel 18

Ein Flüssigkristallgemisch (NP-5, Hersteller Merck AG) aus folgenden zwei Verbindungen



wurde mit 2,2 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 ver-
setzt; die resultierende Flüssigkristallzusammensetzung
wurde wie in Beispiel 14 homogen orientiert.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Farb-
stoffs betrug 641 nm, sein Ordnungsparameter 0,54.

Beispiel 19

Ein nematischer Flüssigkristall (EN-18, Hersteller Chisso
Co., Ltd., Japan) mit negativer dielektrischer Anisotropie
wurde mit 1,9 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 6 von Tabelle 4 ver-
setzt; die resultierende Flüssigkristallzusammensetzung
wurde wie in Beispiel 14 homogen orientiert.

Die Wellenlänge des Absorptionsmaximums dieses Farb-
stoffs betrug 642 nm, sein Ordnungsparameter 0,68.

Beispiel 20

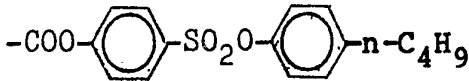
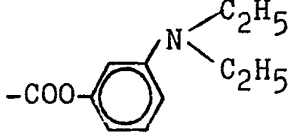
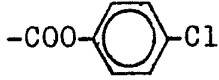
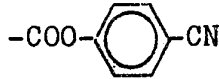
Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima sowie die Ord-
nungsparameter der in Tabelle 5 aufgeführten Farbstoffe
wurden wie in Beispiel 1 gemessen.

Tabelle 5

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
1	OH	-COO-n-C ₃ H ₇	570	0.61
2	"	-COO-n-C ₄ H ₉	566	0.60
3	"	-COO-i-C ₄ H ₉	566	0.59
4	"	-COO-n-C ₈ H ₁₇	570	0.61
5	"	-CCS-n-C ₈ H ₁₇	576	0.64
6	"	-COOCH ₂ CH $\begin{matrix} \nearrow \text{C}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{n-C}_4\text{H}_9 \end{matrix}$	570	0.57
7	"	-COO-n-C ₁₈ H ₃₇	570	0.62
8	OH	-COS-n-C ₁₈ H ₃₇	576	0.66
9	"	-COO- 	567	0.64
10	"	-COS- 	576	0.67

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
11	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_4\text{H}_9$	568	0.65
12	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_9\text{H}_{19}$	568	0.65
13	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	568	0.68
14	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	570	0.53
15	OH	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-n-C}_4\text{H}_9$	570	0.55
16	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{11}$	570	0.54
17	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$	570	0.61
18	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$	570	0.59
19	"	$-\text{COSC}_2\text{H}_4\text{OH}$	570	0.61
20	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	570	0.56
21	"	$-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O-C}_6\text{H}_5$	570	0.59
22	OH	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$	570	0.54
23	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}$	570	0.60

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
24	"	$-\text{COOCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$	570	0.50
25	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$	576	0.68
26	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	570	0.63
27	"	$-\text{COS}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	576	0.61
28	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{H}$	570	0.62
29	OH	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O-n-C}_7\text{H}_{15}$	570	0.60
30	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$	570	0.63
31	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	570	0.59
32	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	570	0.63
33	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	564	0.59
34	"	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	569	0.60
35	"	$-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_9\text{H}_{19}$	564	0.58
36	OH	$-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{n-C}_4\text{H}_9$	570	0.62

Nr.	Chemische Formel (I)		Wellenlänge des Absorp- tionsmaximums (nm)	Ordnungs- parameter
	R	Y		
37	"		570	0.58
38	"		570	0.60
39	"		570	0.63
40	"		570	0.61
41	"		570	0.62

Beispiel 21

Die spektroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkristallzusammensetzung, die durch Zusatz von 1 Gew.-% des Farbstoffs Nr. 4 von Tabelle 5 zum gleichen Flüssigkristall wie in Beispiel 1 (ZLI-1132) hergestellt worden war, sind in Fig. 18 dargestellt.

Die Ergebnisse des beschleunigten Bewitterungstests, der wie in Beispiel 2 durchgeführt wurde, gehen aus Fig. 19 hervor. Daraus ist ersichtlich, dass der Farbstoff dieses Beispiels (Kurve 41) im Vergleich mit den oben erläuterten herkömmlichen Farbstoffen (Kurven 12, 13 und 14) sehr stabil ist.

Die Erfindung betrifft zusammengefasst Flüssigkristallzu-

sammensetzungen vom Guest-Host-Typ sowie entsprechende farbige Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen mit diesen Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten einen speziellen pleochroitischen Anthrachinonfarbstoff als Fremdmaterial, dessen Ordnungsgrad der Ausrichtung (Ordnungsparameter) im Flüssigkristall-Trägermaterial im Bereich von 0,5 bis 1 liegt; die erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen besitzen einen hohen Kontrast zwischen dem gefärbten und dem ungefärbten Zustand und ausgezeichnete Beständigkeit gegen Licht, Erhitzen und andere Einflüsse.

FIG. 1

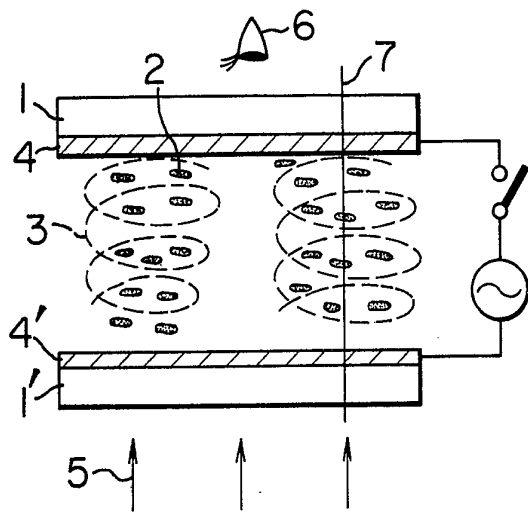


FIG. 2

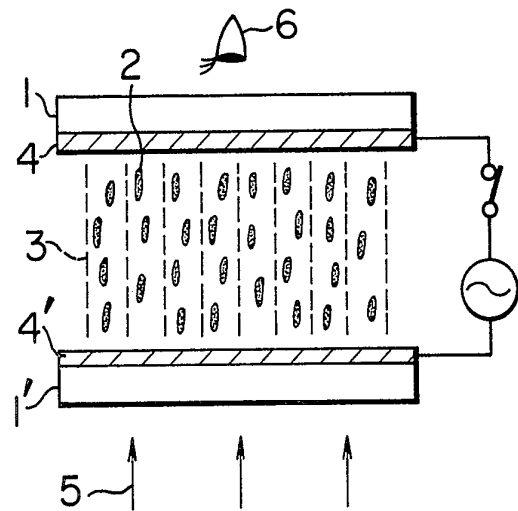


FIG. 3

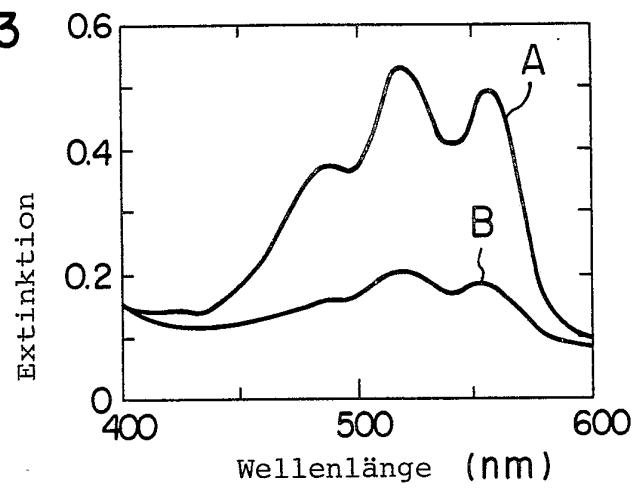


FIG. 4

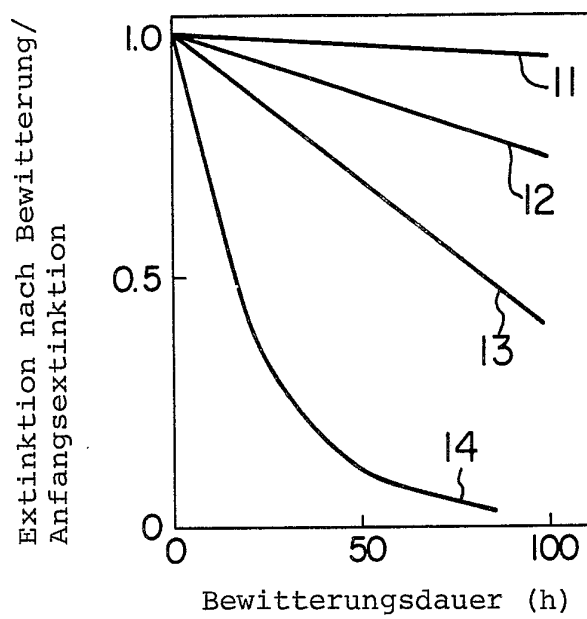


FIG. 5

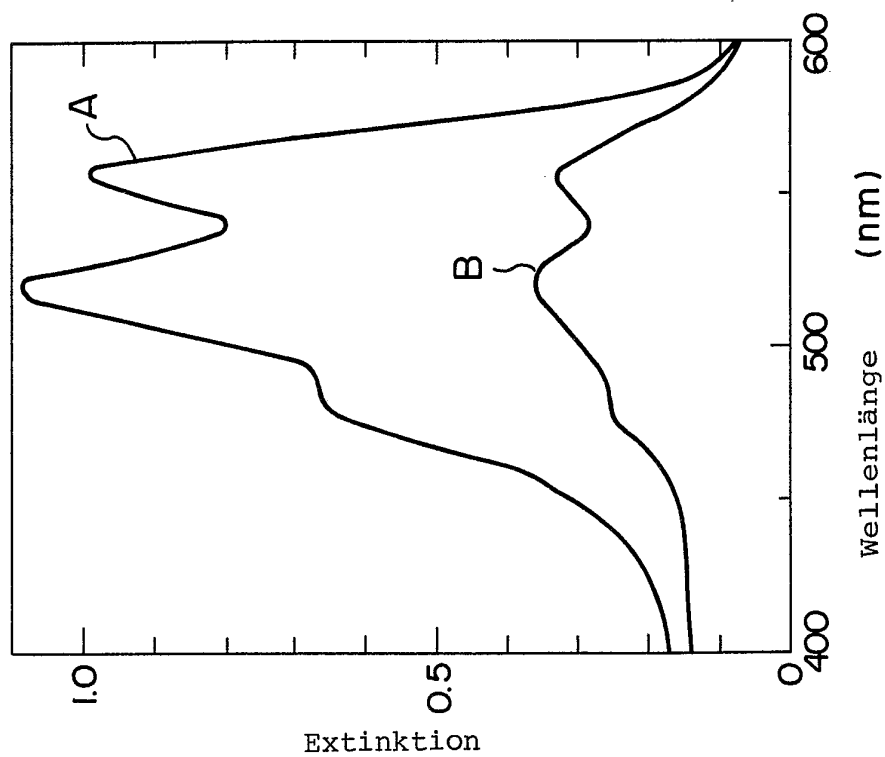


FIG. 6

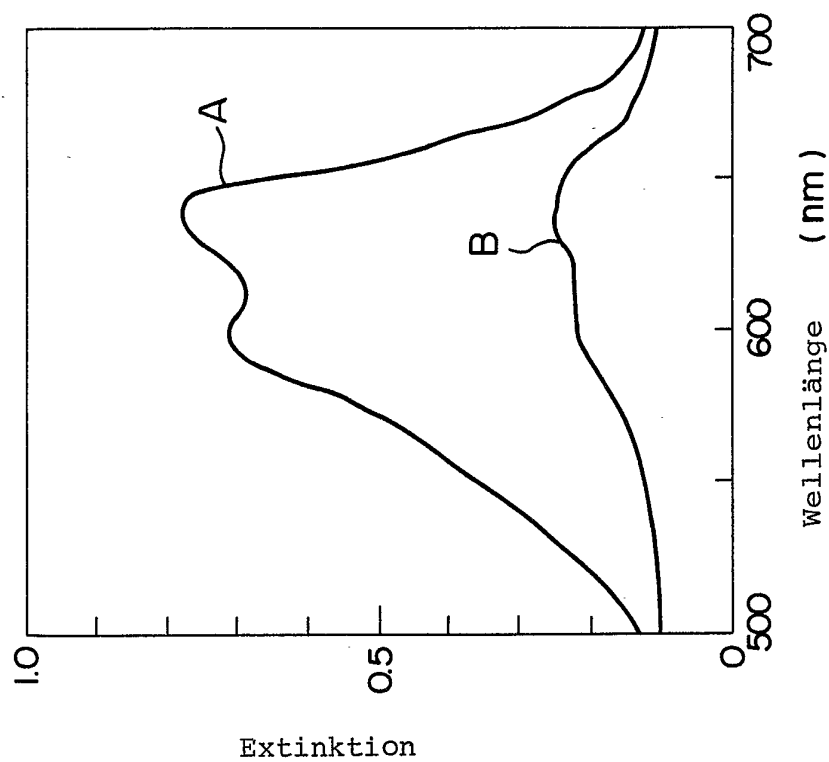


FIG. 8

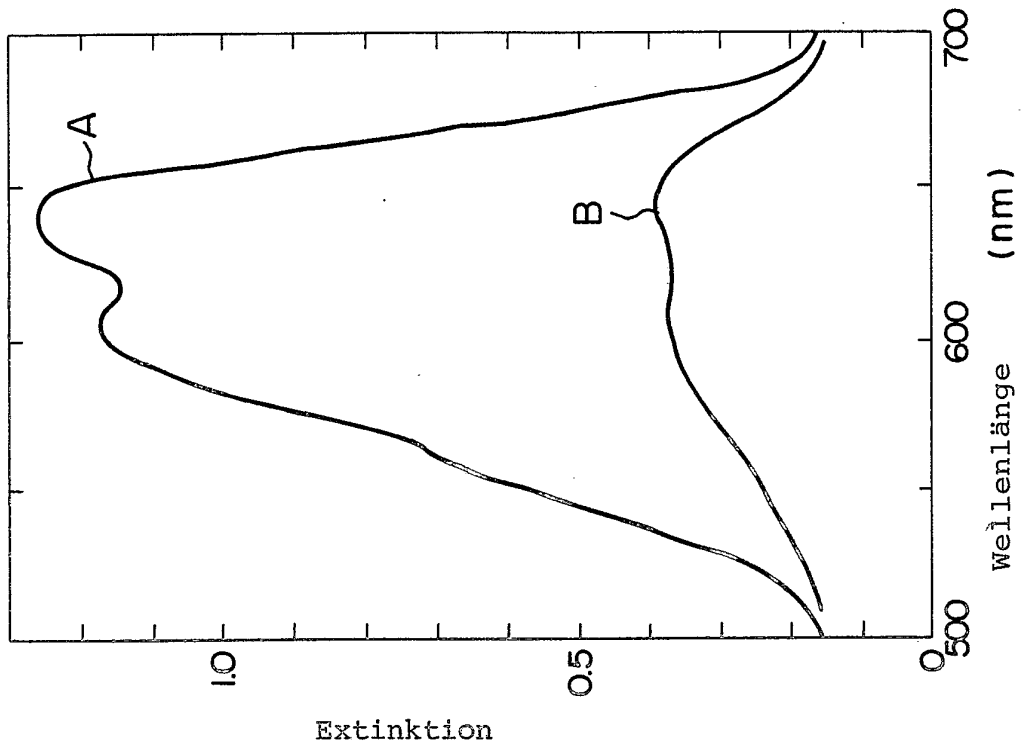


FIG. 7

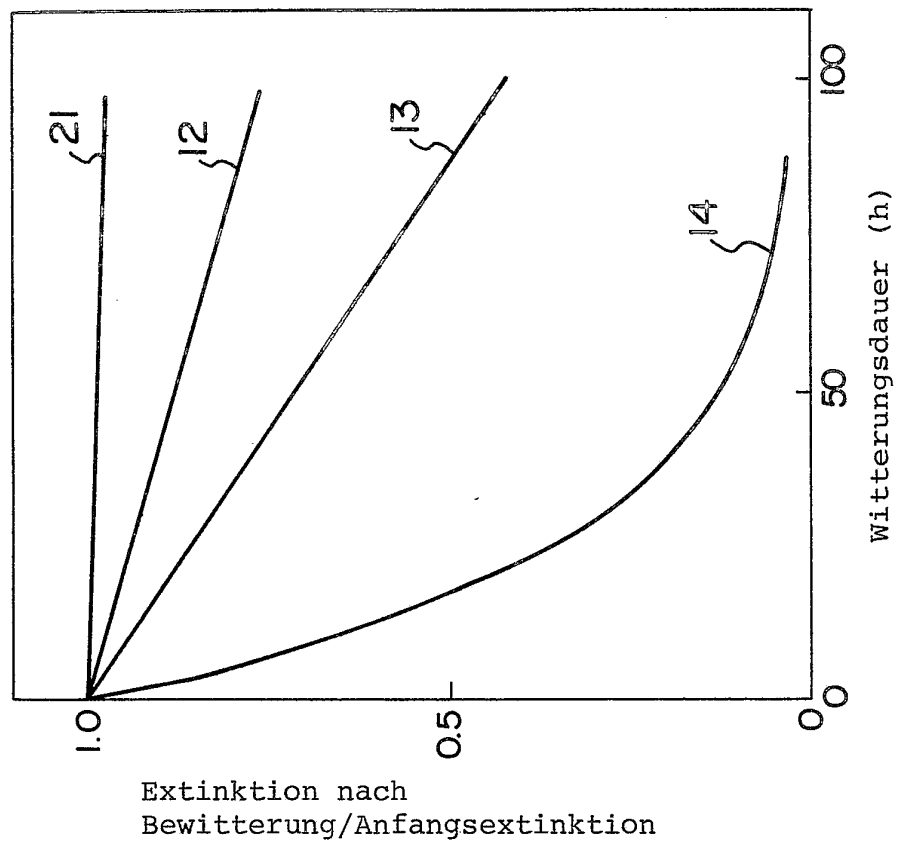


FIG. 10

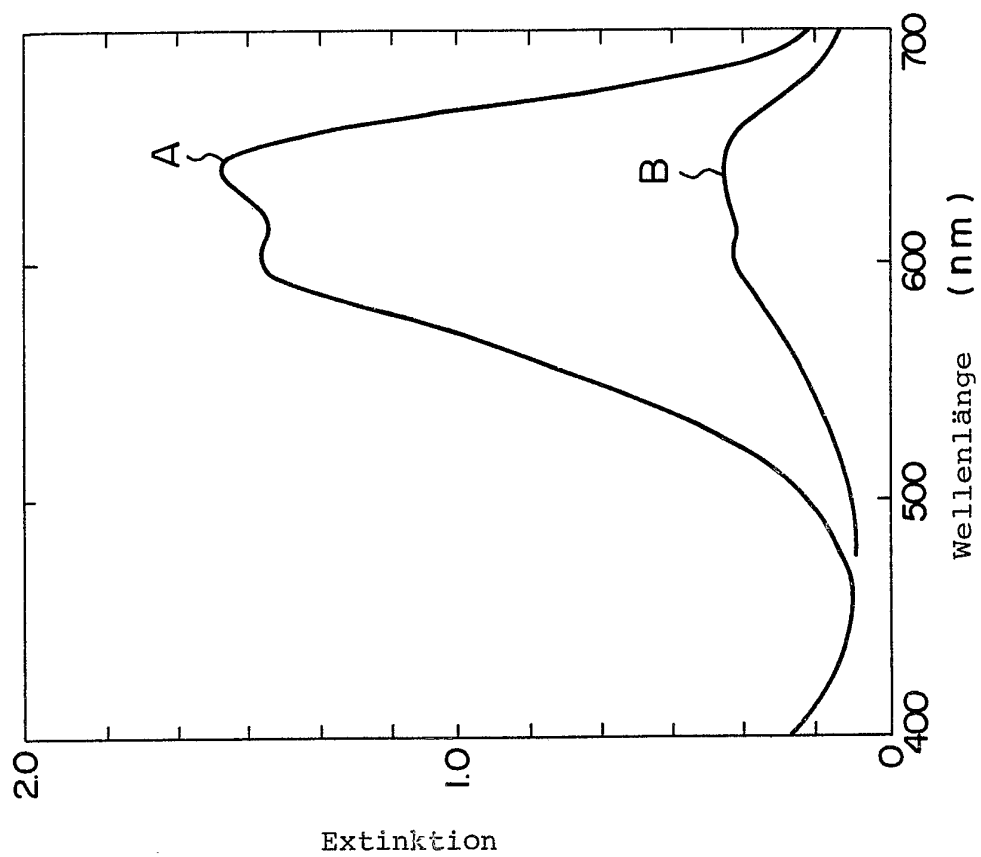


FIG. 9

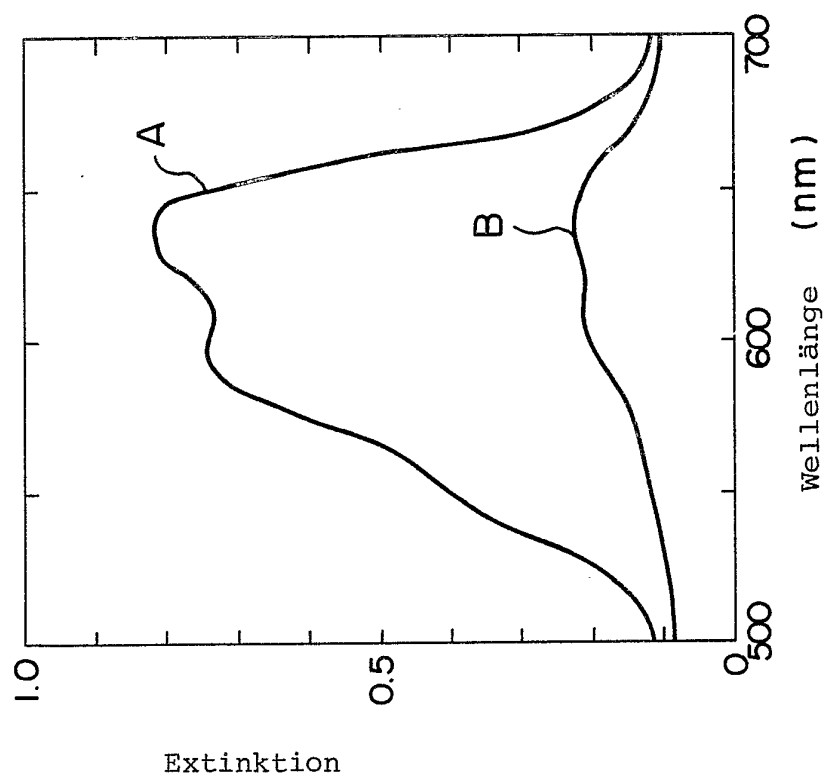


FIG. 12

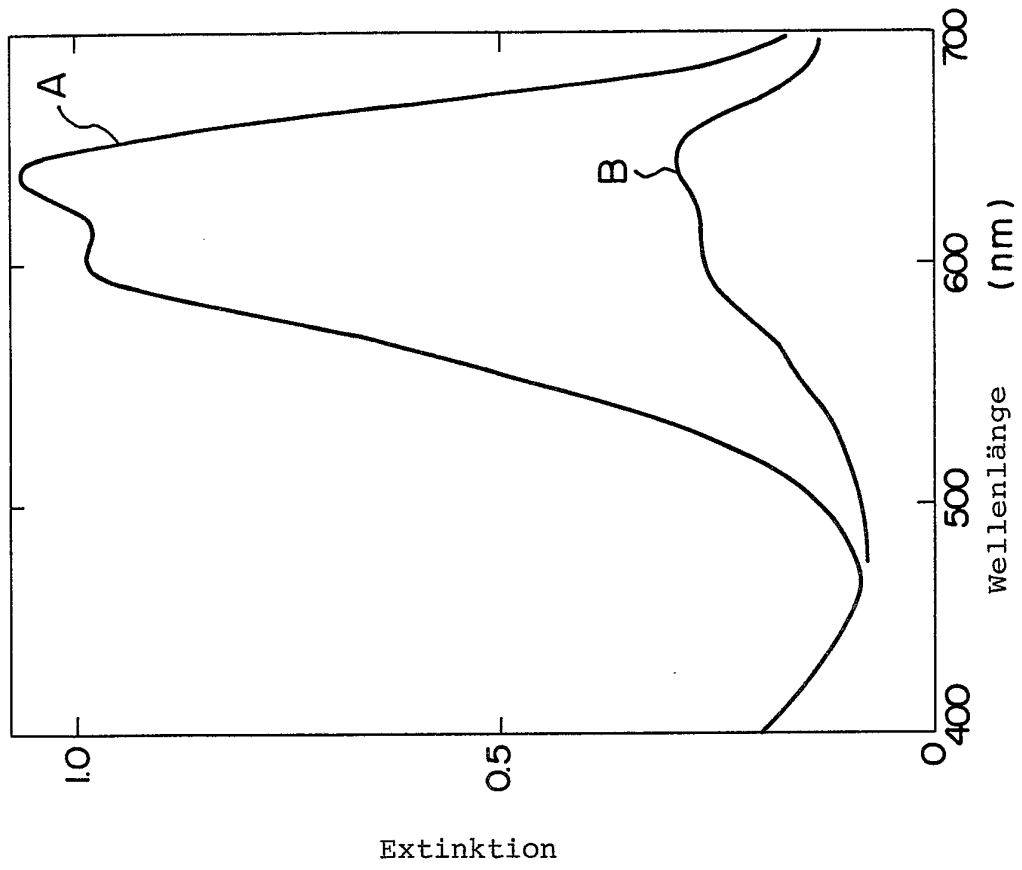


FIG. 11

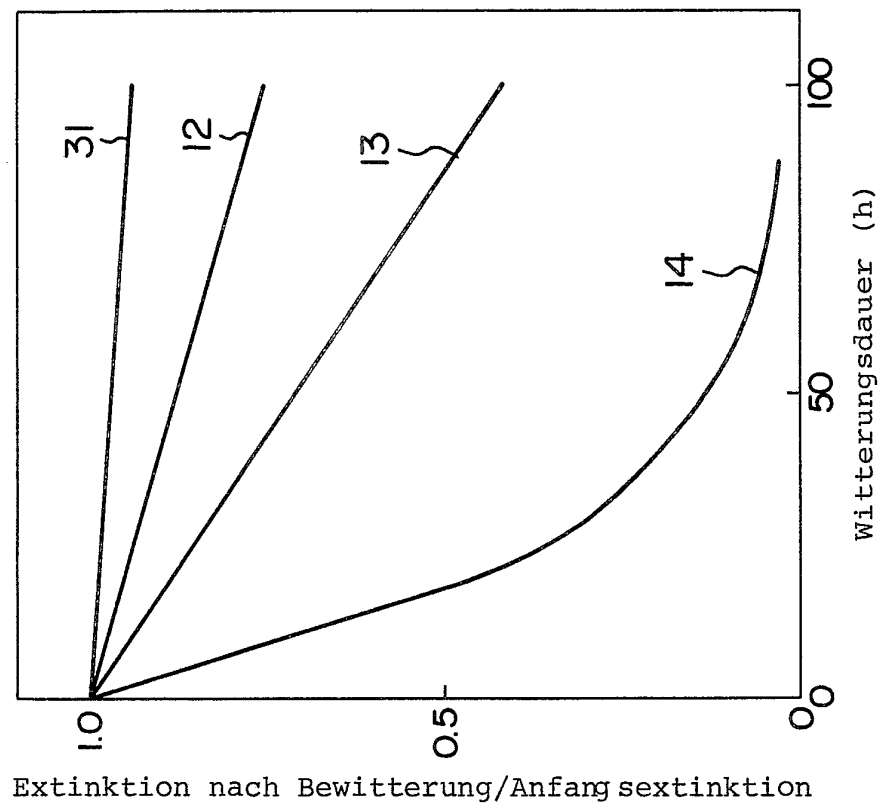


FIG. 14

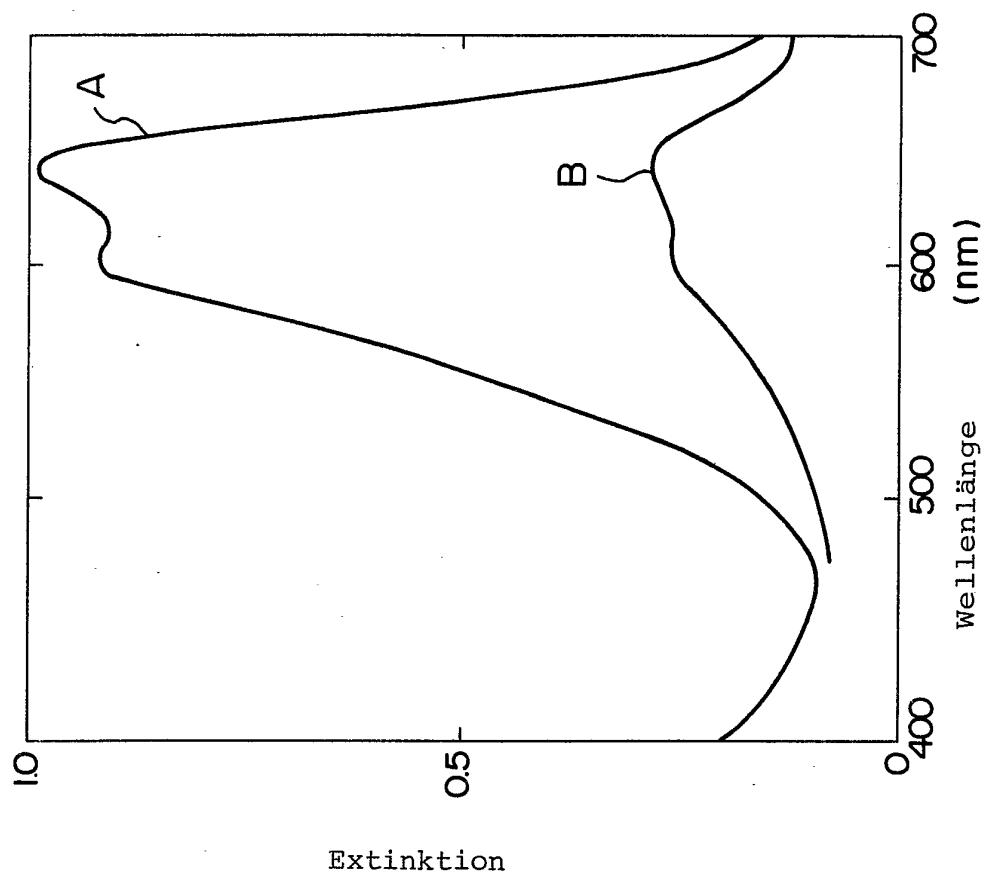


FIG. 13

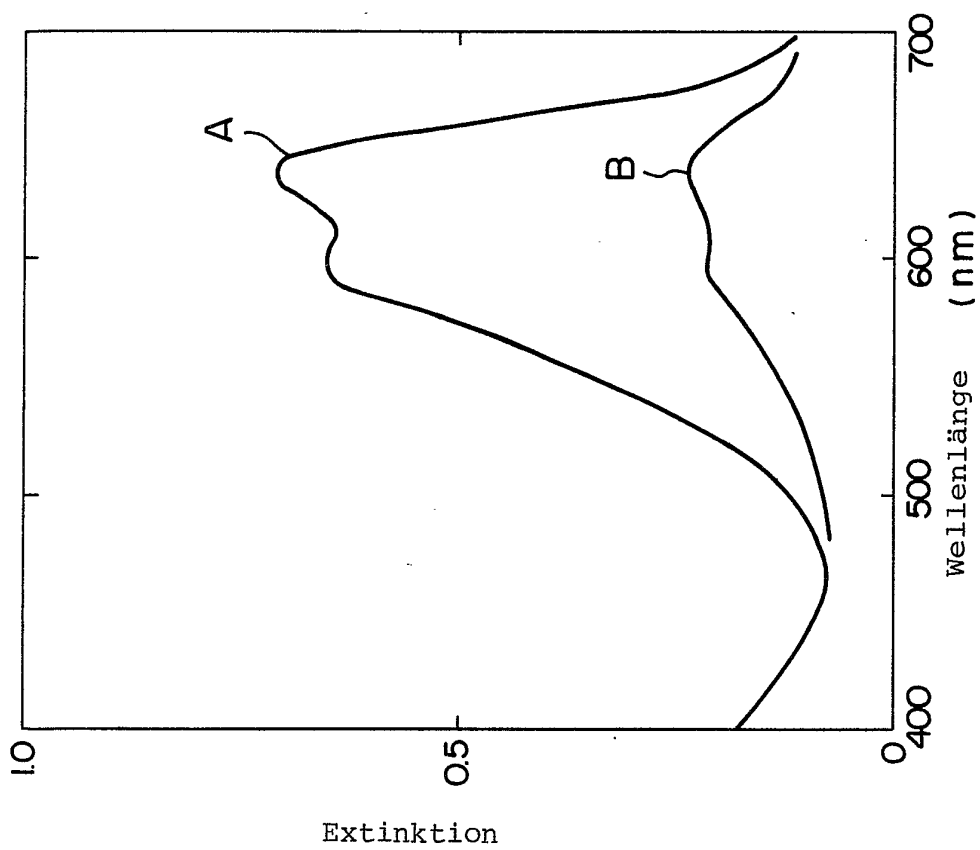


FIG. 15(a)

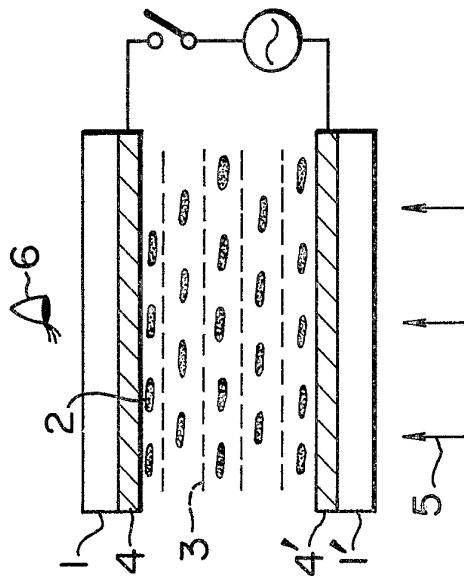


FIG. 15(b)

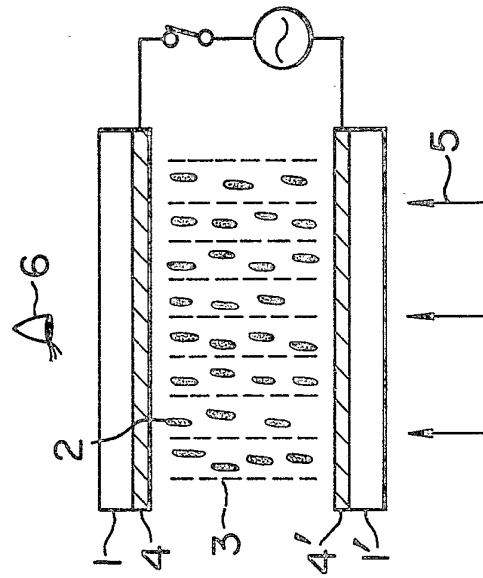


FIG. 16

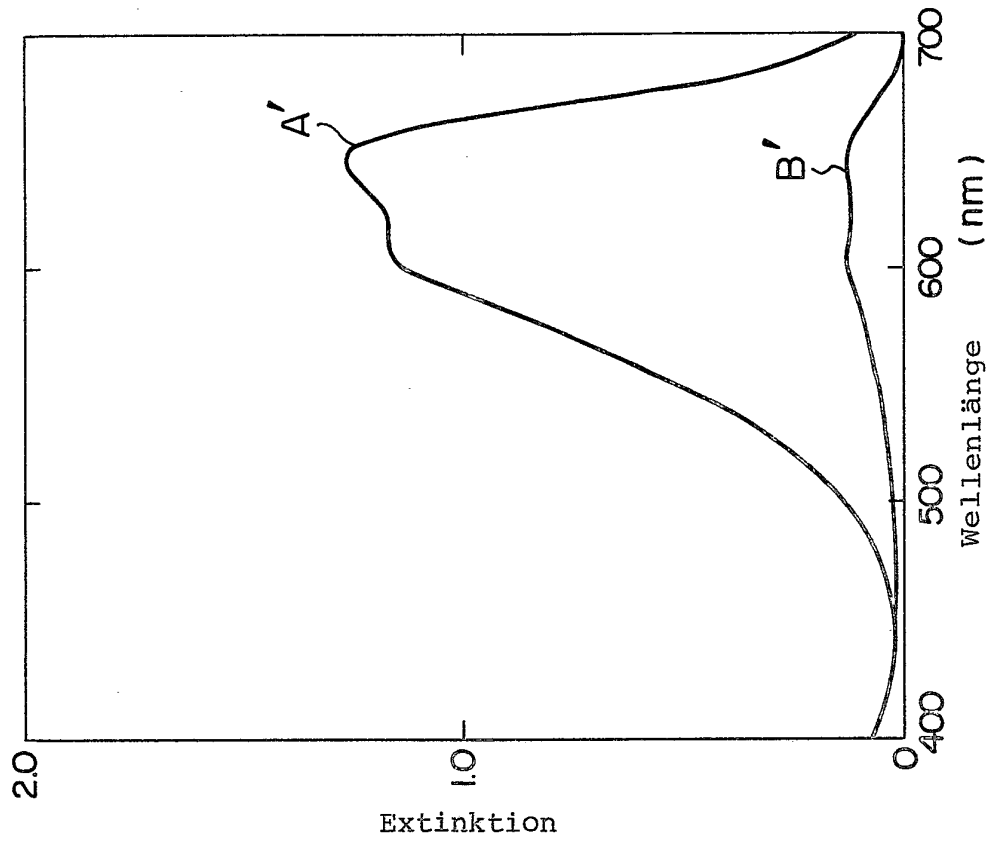


FIG. 18

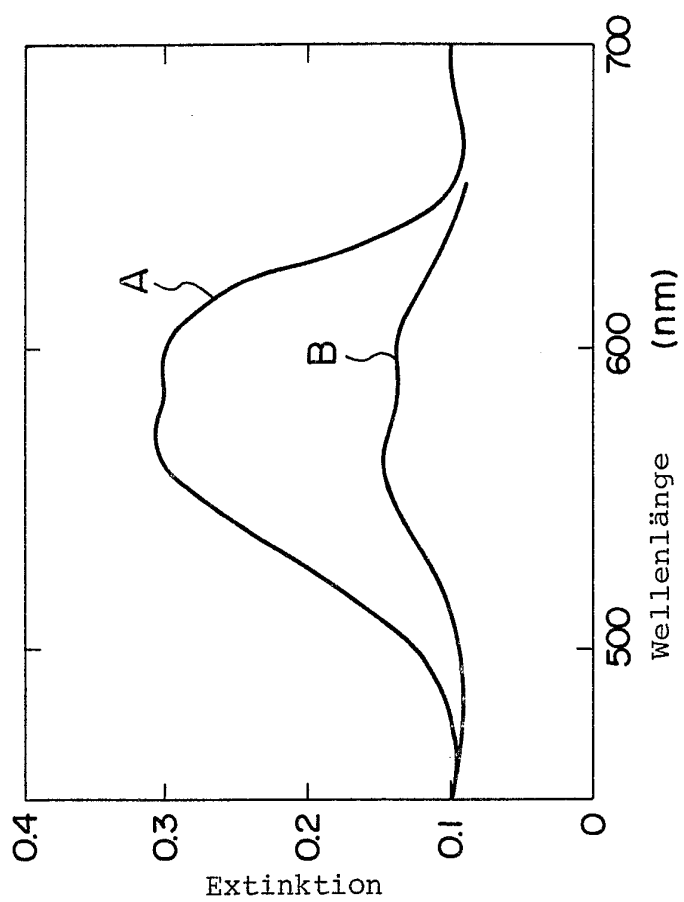
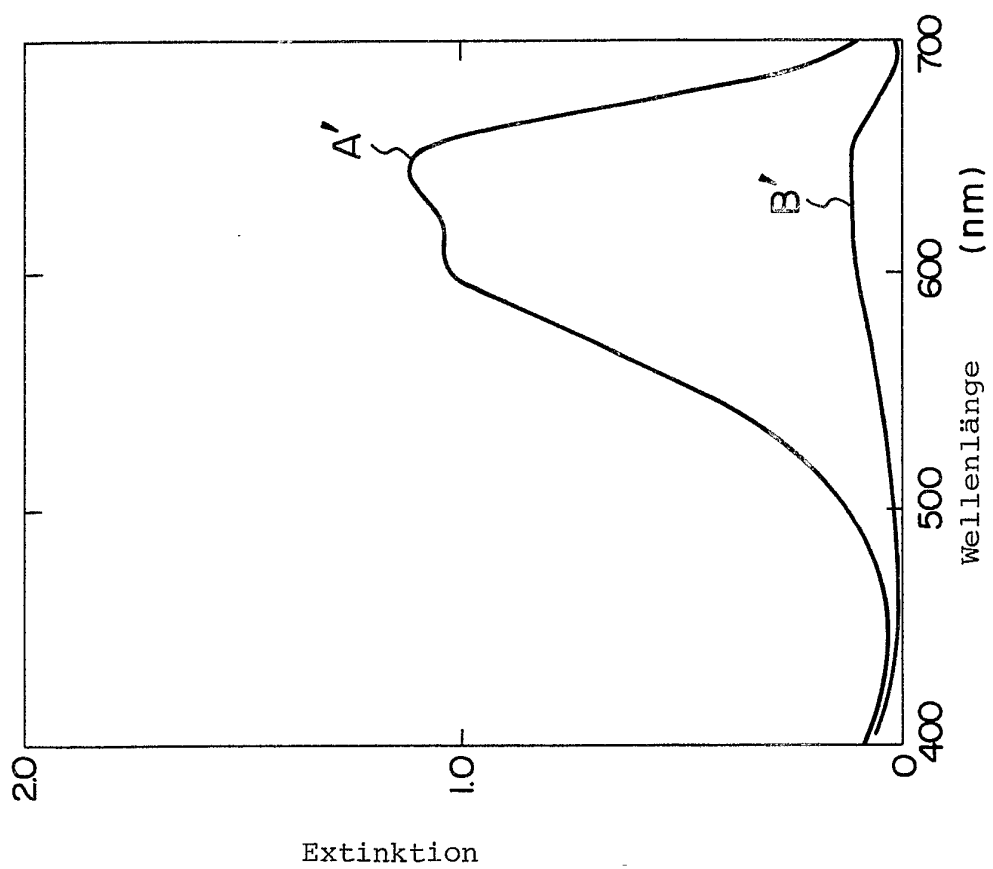


FIG. 17



F I G. 19

