

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 146 059

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	146 059	(44)	21.01.81	3(51)	C 09 K 3/34
(21)	AP C 09 K / 215 490	(22)	12.09.79		
(31)	36595/78 40580/78	(32)	13.09.78 13.10.78	(33)	GB

(71) siehe (73)

(72) Raynes, Edward P., GB

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

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

(54) Flüssigkristallmaterialien und -einrichtungen

(57) Die Erfindung betrifft ein verbessertes Flüssigkristallmaterial zur Verwendung in Flüssigkristallanzeige-Einrichtungen, das aus drei Materialien besteht. Beispiele siehe Rückseite.

- 1 - 215490

SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC
MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF
GREAT BRITAIN AND NORTHERN IRELAND,
Whitehall, London (England)

Flüssigkristallmaterialien und -einrichtungen

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Erfindung bezieht sich auf Flüssigkristallmaterialien und auf solche Materialien enthaltende Einrichtungen.

Flüssigkristalleinrichtungen werden gewöhnlich durch Einschließen einer dünnen, typisch 7 bis 12 μ m dicken Schicht aus einem Flüssigkristallmaterial zwischen Glasplättchen gebildet. Elektrodenkörper oder -strukturen auf den Plättchen ermöglichen das Anlegen einer Spannung durch die Schicht und die Änderung der Molekularausrichtung der Flüssigkristallmoleküle. Dies verursacht einen beobachtbaren Effekt, der in Anzeigeeinrichtungen verschiedener Arten, z. B. Digitaluhren,

293-(JX/5479/06 + JX/5507/06)-T/Nu

Kleinrechner, Spannungsmesser usw., ausgenutzt werden kann. Es gibt eine Anzahl verschiedener Typen von Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtungen, z. B. Phasenänderungseffekt-, dynamische Streuungs-, verdrehte nematische Einrichtungen usw.

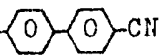
Die Erfindung betrifft die sog. verdrehte nematische Einrichtung, die in ihrem AUS-Zustand mit angelegter Nullspannung optisch aktiv ist, d. h. die Ebene der linearen Polarisierung um üblicherweise 90° dreht (bestimmt durch Oberflächenbehandlung der Glasplättchen, z. B. einsinnig gerichtetes Reiben zur Schaffung einer Molekularausrichtung längs der Reibrichtung). Eine solche Einrichtung verliert ihre optische Aktivität, d. h. ihr Drehvermögen beim Anlegen einer geeigneten Spannung zur Schaffung eines AN-Zustandes. So kann, wenn zwischen gekreuzten oder parallelen Polarisatoren angeordnet, die Einrichtung als eine optische Blende zur Anzeige von Information verwendet werden, wie sie durch das Elektrodenmuster und die angelegte Spannung bestimmt wird.

Ein Verfahren zum Anlegen von Spannungen wird Mehrfachschialtung genannt und sieht das Anlegen verschiedener Spannungen in einer vorbestimmten Abfolge vor. Dies kann dazu führen, daß in der Flüssigkristallschicht zwei Nicht-Nullspannungsniveaus aufgenommen werden; ein solches Niveau muß unter und das andere über einer Einrichtungsschwellenspannung sein, bei der die Einrichtung vom AUS- zum AN-Zustand übergeht.

Ein einigen Anzeigeeinrichtungen gemeinsames Problem

ist, daß eine Anzeige bei normaler Blickenfallsrichtung AUS erscheinen kann, die Anzeige aber bei etwa 45°-Blickenfallsrichtung AN erscheint, so daß sich bei Digitalanzeigen zweideutige Ablesungen ergeben.

Ein anderes Problem bei einigen Anzeigeeinrichtungen ist, daß sich die Schwellenspannung mit der Temperatur ändert. So kann eine Anzeigeeinrichtung bei einer Temperatur befriedigend, jedoch bei einer unterschiedlichen Temperatur nicht betriebsfähig sein. Eine Art der Verringerung dieser Schwellenspannungsänderung mit der Temperatur beruht auf der Mischung verschiedener Arten von Flüssigkristallmaterialien, wie beispielsweise in der GB-Patentanmeldung 45 627/77 erläutert ist. Diese offenbart Mischungen aus einem Material mit kristallinen nematisch-isotropen Phasen mit einem Material mit kristallinen nematisch-smektisch-nematisch-isotropen Phasen. Die erhaltene Mischung zeigt keine smektische Phase.

Noch ein weiteres Problem bei kleinen Anzeigeeinrichtungen, z. B. Armbanduhrn, ist die Schaffung eines angemessenen Spannungsniveaus. Es ist ein Vorteil für die Einrichtungsschwellenspannung, möglichst niedrig, z. B. unter 3 V, zu sein, so daß normale 1,5-V-Batterien verwendet werden können. Die schwebende GB-Anmeldung 37 956/77 erläutert verschiedene Mischungen aus Materialien mit niedrigen Schwellenspannungen. Beispiele solcher Mischungen sind Cyanodiphenyle x -, worin x eine kurze n -Alkylgruppe C_nH_{2n+1} (n ist eine gerade ganze Zahl) ist oder x eine kurze n -Alkoxygruppe C_mH_{2m+1} (m ist eine ungerade ganze Zahl) ist.

Vorzugsweise $n \leq 6$, $m \leq 5$.

Im Idealfall würde eine bei Mehrfachschaltungsanzeigen verwendete Flüssigkristallmischung keine Winkelzweideutigkeit, keine Schwellenspannungsänderung mit der Temperatur und eine niedrige Betriebsspannung aufweisen. Unvermeidlich kann ein Material nicht alle diese Kriterien erfüllen und ist ein Kompromiß.

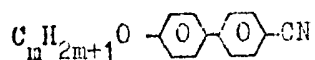
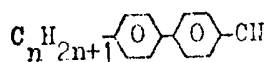
Aufgabe der Erfindung:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Flüssigkristallmaterial zu entwickeln, das eine Verbesserung gegenüber einigen gegenwärtig verfügbaren Materialien bedeutet.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

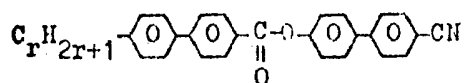
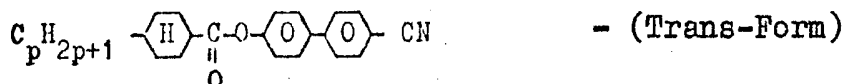
Gegenstand der Erfindung, womit die genannte Aufgabe gelöst wird, ist ein Flüssigkristallmaterial zur Verwendung in Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtungen, gekennzeichnet durch:

wenigstens ein Material aus einer Flüssigkristallmaterialgruppe 1, die



umfaßt, wobei wenigstens eines der Materialien der Gruppe 1 $n = 2, 4$ oder $m = 3$ hat,

wenigstens ein Flüssigkristallmaterial aus einer Flüssigkristallmaterialgruppe 2, die



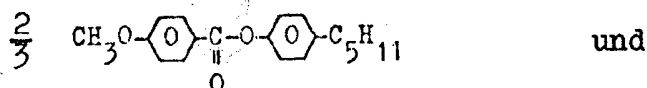
umfaßt, und

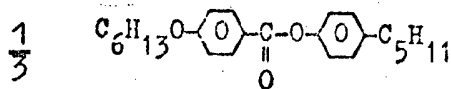
ein Flüssigkristallestermaterial einer Gruppe 3 mit keiner Endcyanogruppe, das 10 bis 90 Gew.% der Gesamtmischung bildet, wobei das Material der Gruppe 2 5 bis 30 Gew.% der Gesamtmischung bildet und die Alkyl- und Alkoxygruppen unverzweigt sind.

Vorzugsweise ist die Menge des Esters der Gruppe 3 30 bis 70 Gew.% des gesamten Materials.

Das Estermaterial der Gruppe 3 kann vom Typ $\text{R}_1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{R}_2$ sein, worin R_1 und R_2 Alkyl- oder Alkoxygruppen sind. Bei einem bevorzugten Ester sind R_1 und R_2 beide n-Alkyl.

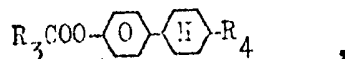
Der Ester kann die Mischung aus gewichtsmäßig





sein, die von E. Merck Co., Darmstadt, als "ZLI 1052" erhältlich ist.

Ein anderer Ester hat die allgemeine Formel:



worin R_3 , R_4 Alkyl sind.

Im obigen sind m , n , p , q , r , s ganze Zahlen. Die Alkyl- und Alkoxygruppen in all den obigen Zusammensetzungen sind unverzweigt (d. h. normal).

Die Diphenylmaterialien können ganze Zahlen für $n = 0$, 2, 4, 6 einschließlich und ungerade ganze Zahlen für $m = 1, 3, 5$ einschließlich haben.

Für einige Anwendungen können die Diphenylmaterialien niedrige Werte von $n =$ gerade ganze Zahlen, d. h. $n = 0, 2, 4, 6$ und $m =$ ungerade ganze Zahlen, d. h. $m = 1, 3, 5$ als Mischung haben, deren Durchschnittswert von n , m niedrig, d. h. unter 6, ist.

Die Diphenyle können auch Werte von $n = 1, 3, 5$, $m = 2, 4, 6$ umfassen.

Für einige Anwendungen können n und m niedrige Werte, z. B. $n = 1, 3, 5$ und $m = 2, 4$ in Kombinationen enthalten, wobei der Durchschnittswert von n , m niedrig,

d. h. kleiner als 5, ist.

Gegenstand einer Weiterbildung der Erfindung ist eine Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtung, die eine Flüssigkristallmaterialmischung gemäß der Erfindung zu einer Schicht geformt aufweist, die zwischen zwei Plättchen enthalten ist, von denen wenigstens eines transparent ist, wobei beide Elektrodenstrukturen tragen und beide zur Schaffung einer fortschreitenden Flüssigkristall-Molekularverdrillung durch die Schicht oberflächenbehandelt sind.

Die Einrichtung kann zwischen gekreuzten oder parallelen linearen Polarisatoren angeordnet werden. Ein Reflektor kann angrenzend an einen Polarisator so angeordnet werden, daß die Anzeige im reflektierten Licht beobachtet werden kann. Der Reflektor kann teilweise reflektierend sein, und eine Wolframlampe (oder eine andere geeignete Lichtquelle) kann zur Beleuchtung der Anzeige durch den Reflektor bei Bedarf angeordnet werden.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird beispielsweise anhand der Zeichnung näher erläutert; darin zeigen:

Fig. 1 eine Perspektivdarstellung einer Digitalanzeigeeinrichtung;

Fig. 2 eine Schnittansicht der Fig. 1;

- Fig. 3 eine hintere Elektrodenanordnung für Fig. 1;
Fig. 4 eine vordere Elektrodenanordnung für Fig. 1;
Fig. 5, 6, 7 schematische Darstellungen der Einrichtung nach den Fig. 1 bis 4 mit typischen Adressierspannungen; und
Fig. 8 ein Diagramm zur Darstellung, wie die Lichtfortpflanzung durch eine zwischen gekreuzten Polarisatoren angeordnete verdreht-nematische Zelle mit der angelegten Spannung variiert.

Die Anzeigeeinrichtung nach den Fig. 1 bis 4 weist eine Zelle 1 auf, die aus zwei, nämlich einem Vorder- und einem Hinterglasplättchen 2 bzw. 3 gebildet ist, die durch einen Abstandhalter 4 in einem Abstand von $7\text{ }\mu\text{m}$ gehalten sind und alle durch einen Epoxyharzkleber zusammengehalten werden. Vor dem vorderen Glasplättchen 2 ist ein vorderer Polarisator 5, der mit seiner Polarisationsachse horizontal angeordnet ist, angebracht. Ein Reflektor 7 ist hinter dem hinteren Polarisator 6 angeordnet.

Elektroden 8, 9 aus Zinnoxid von typisch 10 mm Dicke sind auf den Innenoberflächen der Glasplättchen 2, 3 als vollständige Schicht abgeschieden und zu den in Fig. 3, 4 gezeigten Mustern geätzt. Die Anzeige weist sieben Streifen je Ziffer 10 und einen Dezimalpunkt 11 zwischen jeder Ziffer auf. Wie Fig. 3 zeigt, ist die

hintere Elektrodenstruktur zu drei Elektroden x_1 , x_2 , x_3 ausgebildet. Ähnlich ist die vordere Elektrodenstruktur zu drei Elektroden je Ziffer und Dezimalpunkt y_1 , y_2 , y_3 ... ausgebildet. Eine Untersuchung der sechs Elektroden je Ziffer zeigt, daß jedes der acht Elemente unabhängig eine daran angelegte Spannung durch Anlegen einer geeigneten Spannung an zutreffende x-, y-Elektroden aufweisen kann.

Vor dem Zusammenbau werden die Innenoberflächen der Glasplättchen 2, 3 gereinigt^{und} dann z. B. in eine Lösung aus 0,2 Gew.% Polyvinylalkohol (PVA) in Wasser eingetaucht. Nach dem Trocknen werden die Glasplättchen in einer einzigen Richtung mit einem weichen Gewebe gerieben^{und} dann mit der Reibrichtung senkrecht und parallel zur optischen Achse des angrenzenden Polarisators zusammengesetzt. Wenn ein nematisches Flüssigkristallmaterial 12 zwischen die Glasplättchen 2, 3 eingeführt wird, liegen die Moleküle an der Glasplättchenoberfläche längs der Reibrichtung mit einer fortschreitenden Verdrillung zwischen den Glasplättchen.

Wenn eine Nullspannung an die Zelle 1 angelegt wird, geht Licht durch den vorderen Polarisator 5, durch die Zelle 1 (unter 90° -Drehung seiner Polarisationssebene), durch den hinteren Polarisator 6 zum Reflektor 7, wo es zu einem Beobachter zurückreflektiert wird. Wenn eine Spannung über einem Schwellenwert zwischen den zwei Elektroden 8, 9 angelegt wird, verliert die Flüssigkristallschicht 12 ihr Drehvermögen. So erreicht Licht an dieser Stelle nicht den Reflektor 7 und wird zum Beobachter nicht zurückreflektiert, der eine

dunkle Anzeige eines oder mehrerer Streifen einer Ziffer 10 sieht.

Spannungen werden, wie folgt, nach den Darstellungen in Fig. 5, 6 und 7 für drei aufeinanderfolgende Zeitintervalle angelegt. Eine Spannung von $3V/2$ wird längs jeder x-Elektrode nacheinander geleitet, während $-V/2$ an die übrigen x-Elektroden angelegt wird. Inzwischen wird $-3V/2$ oder $V/2$ an die y-Elektroden angelegt. Ein Zusammentreffen von $3V/2$ und $-3V/2$ an einem Schnittpunkt führt zu $3V$ durch die Flüssigkristallschicht. Anderswo ist die Spannung V oder $-V$. So werden durch Anlegen von $-3V/2$ an angenäherte y-Elektroden, wenn $3V/2$ längs der x-Elektroden geleitet wird, gewählte Schnittpunkte auf AN geschaltet, wie durch die ausgezogenen Kreise angedeutet ist. Die elektrische Spannung V ist ein Wechselstromsignal von z. B. 100 Hz-Rechteckwelle, und das Vorzeichen deutet die Phase an.

Jeder AUS-Schnittpunkt empfängt V für alle drei Zeitperioden, während jeder AN-Schnittpunkt $3V$ empfängt, worauf V folgt, so daß V für die Dreizeitenperiode einen r. m. s.-Wert von $1,91 V = V_{AN}$; $V_{AUS} = V$ ergibt.

Die Spannung, bei der eine Anzeige AUS und AN ist, kann folgendermaßen und anhand der Fig. 1 und 8 definiert werden. Untereinander senkrechte Achsen X, Y, Z liegen gemäß Fig. 1 in der Oberfläche bzw. senkrecht auf der Oberfläche des Glasplättchens 2 bzw. 3. Licht dringt durch eine durchlässige Anzeigeeinrichtung

(d. h. wie in Fig. 2 ohne den Reflektor) längs der Z-Achse und wird längs dieser Achse beobachtet. Die Spannung wird erhöht, bis nur 10 % des maximal möglichen Lichts durchgelassen wird; dies ist ein AN-Zustand und wird mit $V_{10} (0^\circ)$, d. h. 10 % Durchlässigkeit bei 0° -Einfall bezeichnet. Der AUS-Zustand kann so definiert werden, wie wenn wenigstens 90 % des maximal möglichen Lichts durchgelassen werden.

Wenn Licht unter 45° zu den X-, Y-, Z-Achsen (45° zu einer Reibrichtung) durchgelassen und beobachtet wird, sieht man eine unterschiedliche Durchlässigkeitskurve, wie in Fig. 8 gezeigt ist. Der AUS-Zustand, d. h. 90 % Durchlässigkeit, $V_{90} (45^\circ)$, tritt bei einer niedrigeren Spannung als bei senkrechtem Einfallswinkel auf. Von den vier möglichen Richtungen, die unter 45° zu beiden Reibrichtungen stehen, wird die Richtung gewählt, die den niedrigsten Wert von $V_{90} (45^\circ)$ hat.

Daher müssen für eine unzweideutige Anzeige V-AUS unter $V_{90} (45^\circ)$ und V-AN über $V_{10} (0^\circ)$ sein. Ideal sollte das Verhältnis $V_{10} (0^\circ)/V_{90} (45^\circ)$ 1 sein, doch ist dies nicht erhältlich. Flüssigkristallmischungen gemäß der Erfindung liefern niedrige Werte von $V_{10} (0^\circ)/V_{90} (45^\circ)$. Eine andere Eigenschaft ist die Änderung der Werte V-AUS, V-AN mit der Temperatur. Ein brauchbarer Parameter ist

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) 0^\circ-40^\circ,$$

worin ΔV die Spannungsänderung über einen Temperatur-

bereich ΔT von 0° bis 40°C ist und V die Durchschnittsspannung ist. Sowohl V als auch ΔV werden für 90° -Durchlässigkeit (d. h. AUS) bei senkrechtem (0°) (oder 45°) Einfallswinkel gemessen.

Beispiele von Flüssigkristallmischungen folgen, deren Eigenschaften in der Tabelle 1 aufgeführt sind.

Beispiel 1

	Gew. %
<chem>CCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCOCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	10
" ZLI 1052 "	50

Beispiel 2

	Gew. %
<chem>c1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	5
<chem>CCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCCCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCOCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	10

	Gew. %
$C_5H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
"ZLI 1052"	50

Beispiel 3

	Gew. %
$C_6H_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	35
$C_3H_7O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
$C_5H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
"ZLI 1052"	45

Beispiel 4

	Gew. %
$C_2H_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	5
$C_6H_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	25
$C_3H_7O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
$C_5H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
"ZLI 1052"	50

Beispiel 5

	Gew. %
$C_2H_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15
$C_4H_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15

	Gew. %
<chem>CCCCOc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2</chem>	15
ZLI 1052	45

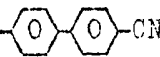
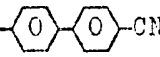
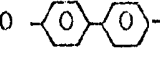
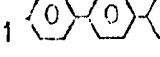
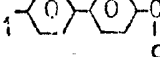
Beispiel 6

	Gew. %
<chem>c1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	5
<chem>CCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCCCOc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2</chem>	15
" ZLI 1052 "	45

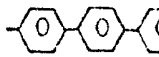
Beispiel 7

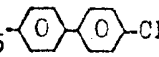
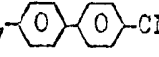
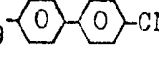
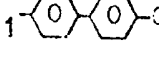
	Gew. %
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	30
<chem>CCCCOc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2</chem>	15
" ZLI 1052 "	45

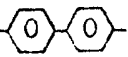
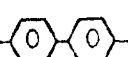
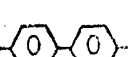
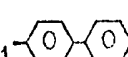
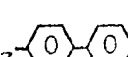
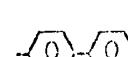
Beispiel 8

	Gew. %
C_2H_5 -  -CN	15
C_4H_9 -  -CN	15
C_3H_7O -  -CN	10
C_5H_{11} -  -CN	10
C_5H_{11} -  -CN	5
"ZLI 1052"	45

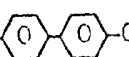
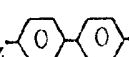
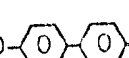
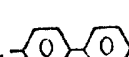
Beispiele 9 bis 19

	Gew. %
Diphenyl	45
"5CT" = C_5H_{11} -  -CN	11
"ZLI 1052"	44

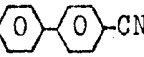
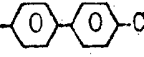
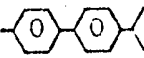
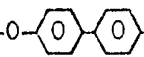
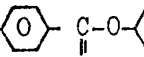
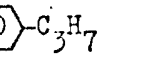
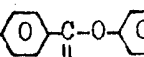
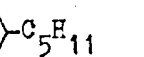
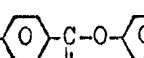
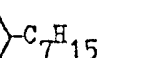
Beispiel	Diphenyl
9	C_2H_5 -  -CN
10	C_3H_7 -  -CN
11	C_4H_9 -  -CN
12	C_5H_{11} -  -CN

Beispiel	Diphenyl
13	C_6H_{13} -  -CN
14	C_7H_{15} -  -CN
15	C_8H_{17} -  -CN
16	C_9H_{19} -  -CN
17	$C_{10}H_{21}$ -  -CN
18	$C_{11}H_{23}$ -  -CN
19	$C_{12}H_{25}$ -  -CN

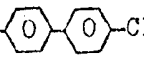
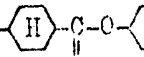
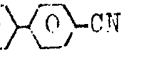
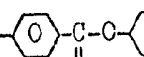
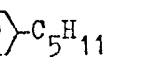
Beispiel 20

	Gew. %
C_2H_5 -  -CN	5
C_6H_{13} -  -CN	30
C_3H_7O -  -CN	10
C_5H_{11} -  -CN	10
" ZLI 1052 "	45

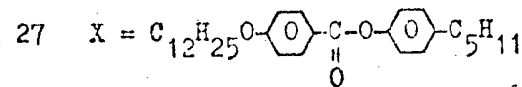
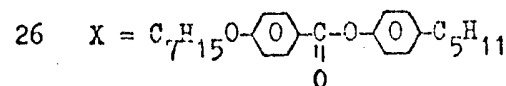
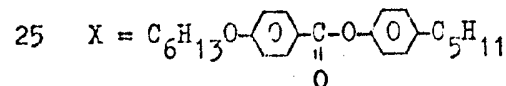
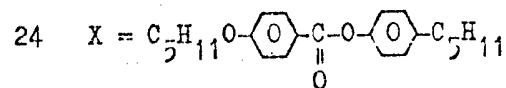
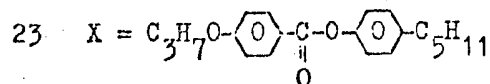
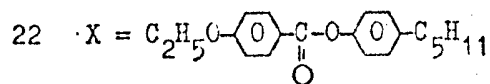
Beispiel 21

	Gew. %
C_4H_9 -  -CN	13
C_6H_{13} -  -CN	30.5
C_5H_{11} -  -CN	10
C_7H_{15} -  -C(=O)-O-  -CN	3.5
CH_3O -  -C(=O)-O-  -C ₃ H ₇	17
CH_3O -  -C(=O)-O-  -C ₅ H ₁₁	17
CH_3O -  -C(=O)-O-  -C ₇ H ₁₅	9

Beispiele 22 bis 27

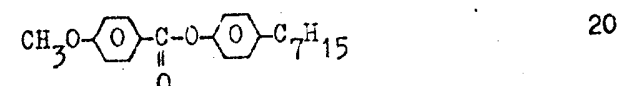
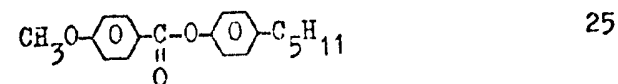
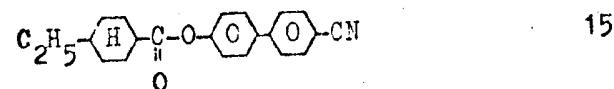
	Gew. %
C_2H_5 -  -CN	15
C_4H_9 -  -CN	15
C_3H_7O -  -CN	10
C_2H_5 -  -C(=O)-O-  -CN	15
CH_3O -  -C(=O)-O-  -C ₅ H ₁₁	20
X	25

Beispiel



Beispiel 28

Gew. %



Beispiel 29

	Gew. %
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	45
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	10
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(CCCCC)cc2</chem>	25
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(CCCCCC)cc2</chem>	20

Beispiel 30

	Gew. %
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	35
<chem>CCCCOc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10
<chem>CCCCCc1ccc(Oc2ccc(Oc3ccc(C#N)cc3)cc2)cc1</chem>	10
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(CCCCC)cc2</chem>	25
<chem>COc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(CCCCCC)cc2</chem>	20

Beispiel 31

	Gew. %
<chem>CCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCCCc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	15
<chem>CCCCOc1ccc(Oc2ccc(C#N)cc2)cc1</chem>	10

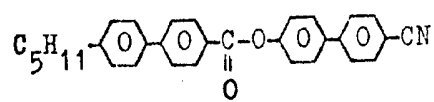
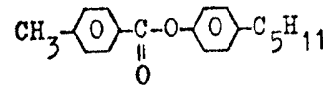
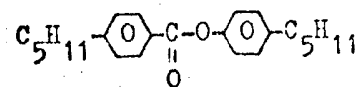
	Gew. %
<chem>CCCCCc1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	10
<chem>CCCCCc1ccc2c(c1)ccc3c2c(=O)oc4ccc(C#N)cc4</chem>	5
<chem>CCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	20
<chem>CCCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	25

Beispiel 32

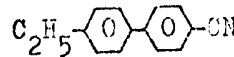
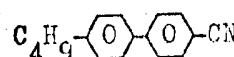
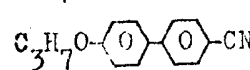
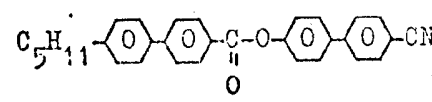
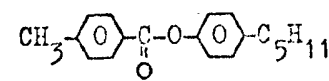
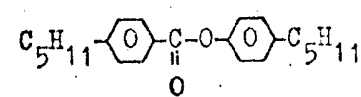
	Gew. %
<chem>CCCCCc1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	10
<chem>CCCCCc1ccc2c(c1)ccc3c2c(=O)oc4ccc(C#N)cc4</chem>	5
<chem>CCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	40
<chem>CCCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	45

Beispiel 33

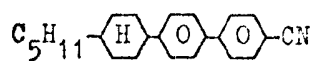
	Gew. %
<chem>CCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	15
<chem>CCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	15
<chem>CCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	10
<chem>CCCCOC(=O)c1ccc2c(c1)ccc3c2ccc(C#N)cc3</chem>	15

	Gew. %
	5
	20
	20

Beispiel 34

	Gew. %
	15
	16
	10
	10
	4
	20
	25

Beispiel 35

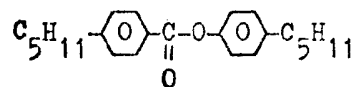
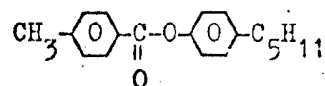
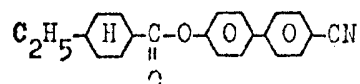
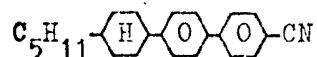
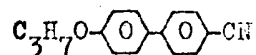
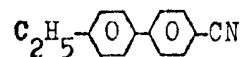
	Gew. %
	15

	Gew. %
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$	35
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$	40

Beispiele 36, 37

	Beispiel 36 Gew. %	Beispiel 37 Gew. %
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15	15
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	15	10
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10	10
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10	10
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	10	10
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$	20	20
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}$	20	25

Beispiele 38, 39



Beispiel 38 Beispiel 39

Gew.% Ges.%

10 5

10 10

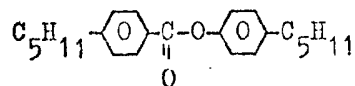
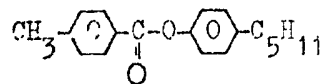
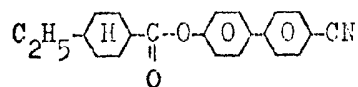
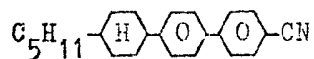
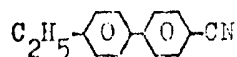
10 10

10 10

25 30

35 35

Beispiel 40



Gew.%

10

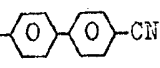
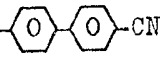
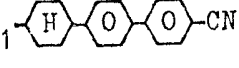
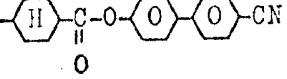
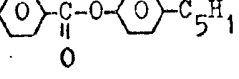
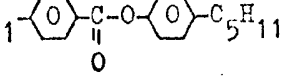
10

10

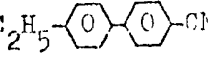
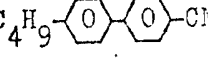
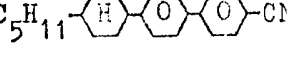
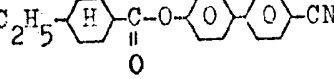
30

40

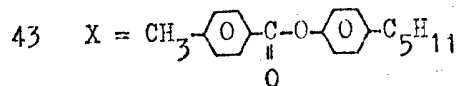
Beispiele 41, 42

	Beispiel 41	Beispiel 42
	Gew. %	Gew. %
C_2H_5 - 	15	15
C_4H_9 - 	20	25
C_5H_{11} - 	10	10
C_2H_5 - 	12	10
CH_3 - 	20	20
C_5H_{11} - 	23	20

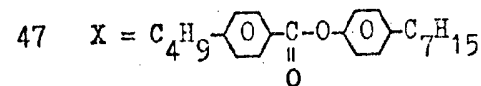
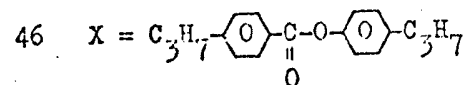
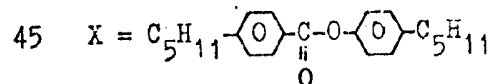
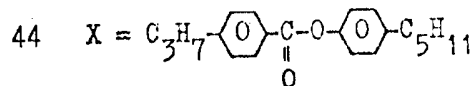
Beispiele 43 bis 47

	Gew. %
C_2H_5 - 	15
C_4H_9 - 	23
C_5H_{11} - 	10
C_2H_5 - 	12
X	40

Beispiele



Beispiele



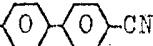
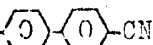
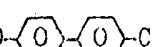
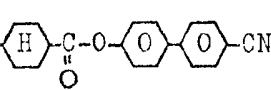
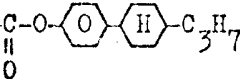
Beispiele 48, 49

	Beispiel 48	Beispiel 49
	Gew. %	Gew. %
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$	15	15
$\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$	22	20
$\text{C}_5\text{H}_{11} - \text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$	11	12
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{H} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{CN}$	12	12
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{O} - \text{C}_5\text{H}_{11}$	40	41

Beispiel 50

Eine Mischung wie im Beispiel 48, jedoch mit 0,5 % "C 15" (Formel später angegeben) - Zusatz zur Beseitigung einer Rückwärtsverdrillung; dies ist die maximal empfohlene Menge.

Beispiel 51

	Gew. %
C_2H_5 - 	15
C_4H_9 - 	15
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ - 	10
C_2H_5 - 	15
C_3H_7 - 	45

Die zuletzt angegebene Verbindung ist eine Merck-Verbindung mit der Bezeichnung "ZLI 1305" und kann das Estermaterial der Gruppe 3 ersetzen, das in den vorigen Beispielen verwendet wurde.

Tabelle 1A

Beispiel	Schmelz- punkt °C	Klärungs- (isotroper) Punkt °C	Viskosität cSt		Doppel- brechung Δn	$v_{90}(45^\circ)$	$v_{10}(0^\circ)$	$v_{10}(0^\circ)$	$\frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ 0-40° %/°C
			20°C	0°C		Volt 20°C	Volt	$\frac{v_{10}(0^\circ)}{v_{90}(45^\circ)}$	
1	- 4	60	57	276	0,194	1,07	1,87	1,75	0,57
2		54	55	265	0,188	1,0	1,78	1,78	0,74
3		60	62	316	0,193	1,21	2,07	1,71	0,67
4		60	64	311	0,191	1,175	2,01	1,71	0,67
5	- 4	64	63	315	0,185	1,07	1,82		0,44
6		60				1,04	1,80		0,6
7		69				1,22	2,06		0,54
8		77				1,13	1,92		0,46
9						0,9	1,60	1,78	
10						1,10	1,92	1,75	
11						1,05	1,81	1,72	
12						1,21	2,08	1,72	
13						1,19	2,03	1,70	
14						1,37	2,33	1,70	
15						1,35	2,28	1,69	
16						1,45	2,49	1,72	
17						1,45	2,46	1,70	
18						1,50	2,52	1,68	
19						1,50	2,54	1,69	

Tabelle 1B

Beispiel	Schmelz- punkt °C	Klärungs- (isotroper) Punkt °C	Viskosität η cP		Doppel- brechung Δn	$v_{90}(45^\circ)$ Volt	$v_{10}(0^\circ)$ Volt	$\frac{v_{10}(0^\circ)}{v_{90}(45^\circ)}$	$\frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ 0-40° %/°C
20	- 4	63	61	298	0,193	1,16	1,94	1,67	0,64
21	-10	63	64			1,12	1,90	1,70	0,60
22		68	60			1,07	1,76	1,64	0,36
23		60	65			1,06	1,73	1,63	0,57
24		53	66			1,10	1,81	1,65	0,60
25		63	66			1,11	1,87	1,68	0,35
26		64	66			1,11	1,85	1,67	0,52
27						1,19	2,01	1,69	0,68
28		62	48			1,00	1,73	1,73	0,53
29	- 3					1,12	1,90	1,70	0,67
30	- 3	61				1,14	1,91	1,67	0,73
31		61	37	168		1,09	1,88	1,72	0,80
32	19	51				1,91	3,07	1,60	0,60
33		74	40	186	0,188	1,04	1,82	1,75	0,50
34		62	37	153	0,192	1,06	1,77	1,67	0,68
35	- 4	68				1,77	2,85	1,61	0,56*
36	- 8	64	45	198	0,182	1,07	1,82	1,70	0,49
37	-12	61				1,12	1,87	1,67	0,49
38	- 6	65	47	214	0,163	1,30	2,12	1,63	0,62
39	- 2	55				1,36	2,24	1,65	0,62
40	- 2	60	41	163	0,148	1,43	2,31	1,62	0,64
41	- 4	63	43	168	0,172	1,08	1,81	1,68	0,46
42		57			0,172	1,02	1,73	1,70	0,56

Tabelle 1B (Fortsetzung)

Beispiel	Schmelz- punkt °C	Klärungs- (isotroper) punkt °C	Viskosität		Doppel- brechung Δn	$v_{90}(45^\circ)$	$v_{10}(0^\circ)$	$\frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ 0-40°	$\frac{1}{v} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} \right)$ %/°C
			20°C	0°C		Volt 20°C	Volt		
43		61				1,03	1,74	1,69	0,46
44	-10	59	46	178	0,171	1,03	1,70	1,65	0,55
45		63				1,08	1,81	1,68	**
46		60				1,01	1,70	1,68	0,62
47		59				1,13	1,87	1,65	***
48	-11	62	45	178	0,173	1,03	1,73	1,68	0,49
49	-11	66	46	185	0,174	1,08	1,83	1,69	0,58
50						1,05	1,80	1,71	0,56
51	- 3	55	28	122	0,152	1,08	1,83	1,69	0,77

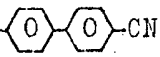
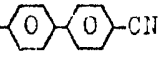
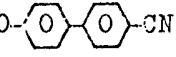
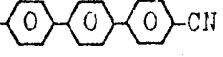
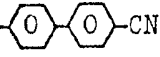
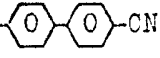
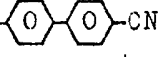
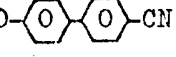
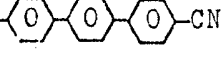
* smektisch (S_A) zu nematisch bei + 2°C.

** S_A bei ~ 0°C.

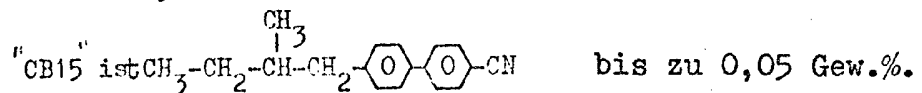
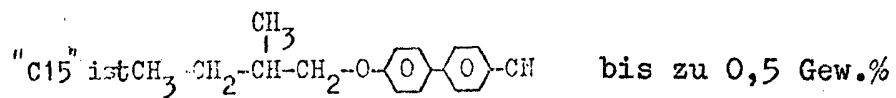
*** S_A bei ~ 10°C.

Zum Vergleich der Eigenschaften zeigt die Tabelle 2
Eigenschaften von handelsüblichen Mischungen von
Diphenylen/Terphenylen.

Tabelle 2

	" E7 "	" E25M "
$v_{90}(45^\circ)$	1,08	0,95
$v_{10}(0^\circ)$	1,96	1,75
$v_{10}(0^\circ)/v_{90}(45^\circ)$	1,81	1,84
$\frac{1}{v_{90}(0^\circ)} \left(\frac{\Delta v}{\Delta T} v_{90}(0^\circ) \right)_{0, -40^\circ}$	0,85	0,85
" E7 " ist	Gew. %	
C_5H_{11} - 	51	
C_7H_{15} - 	25	
$C_8H_{17}O$ - 	16	
C_5H_{11} - 	8	
" E25M " ist	Gew. %	
C_6H_{13} - 	35	
C_8H_{17} - 	30	
C_3H_7O - 	10	
$C_5H_{11}O$ - 	15	
C_5H_{11} - 	10	

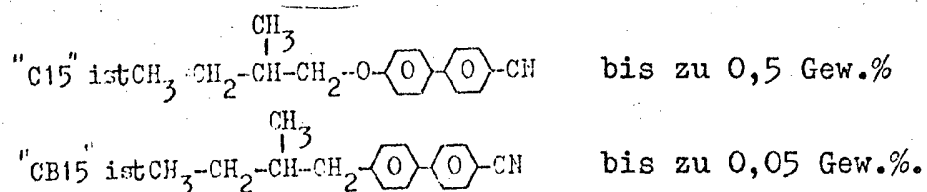
Geringe Mengen eines cholesterischen Materials können dem nematischen Material zugesetzt werden, um eine bevorzugte Verdrillung in den Molekülen in der Flüssigkristallschicht zu erreichen. Dies und die Anwendung einer geeigneten Glasplättchenoberflächenbehandlung überwinden die Probleme der Anzeigefleckigkeit, wie in den GB-PS 1 472 247 und 1 478 592 beschrieben ist. Geeignete cholesterische Materialien sind:



Andere cholesterische Materialien können verwendet werden, um in der vollständigen Mischung eine cholesterische Ganghöhe zwischen 1500 und 300 μm zu erzeugen.

Geringe Mengen eines pleochroitischen Farbstoffs können zugesetzt werden, um den Anzeigekontrast zu verbessern, z. B. der in der GB-Patentanmeldung 42 810/77 beschriebene Farbstoff.

Geringe Mengen eines cholesterischen Materials können dem nematischen Material zugesetzt werden, um eine bevorzugte Verdrillung in den Molekülen in der Flüssigkristallschicht zu erreichen. Dies und die Anwendung einer geeigneten Glasplättchenoberflächenbehandlung überwinden die Probleme der Anzeigefleckigkeit, wie in den GB-PS 1 472 247 und 1 478 592 beschrieben ist. Geeignete cholesterische Materialien sind:



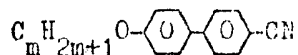
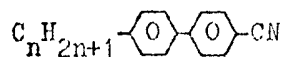
Andere cholesterische Materialien können verwendet werden, um in der vollständigen Mischung eine cholesterische Ganghöhe zwischen 1500 und 300 μm zu erzeugen.

Geringe Mengen eines pleochroitischen Farbstoffs können zugesetzt werden, um den Anzeigekontrast zu verbessern, z. B. der in der GB-Patentanmeldung 42 810/77 beschriebene Farbstoff.

Erfindungsanspruch

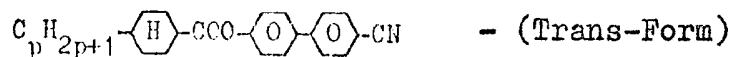
1. Flüssigkristallmaterial zur Verwendung in Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtungen, gekennzeichnet durch:

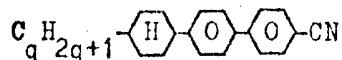
wenigstens ein Material aus einer Flüssigkristallmaterialgruppe 1, die



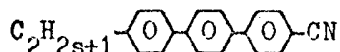
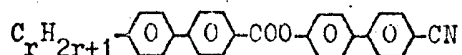
umfaßt, wobei wenigstens eines der Materialien der Gruppe 1 $n = 2, 4$ oder $m = 3$ hat,

wenigstens ein Flüssigkristallmaterial aus einer Flüssigkristallmaterialgruppe 2, die





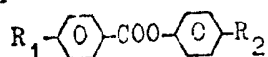
- (Trans-Form)



umfaßt, und

ein Flüssigkristallestermaterial einer Gruppe 3 mit keiner Endcyanogruppe, das 10 bis 90 Gew.% der Gesamtmischung bildet, wobei das Material der Gruppe 2 5 bis 30 Gew.% der Gesamtmischung bildet und die Alkyl- und Alkoxygruppen unverzweigt sind.

2. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester der Gruppe 3 die allgemeine Formel

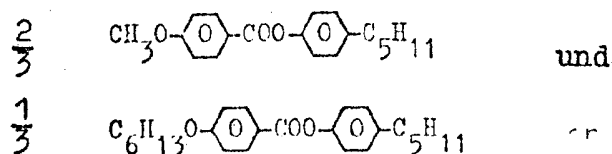


hat,

worin R_1 , R_2 Alkyl oder Alkoxy sind.

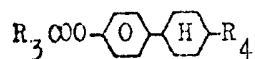
3. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 Alkyl sind.
4. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist.

5. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_2 eine Alkylgruppe mit 3 bis 7 Atomen ist.
6. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen ist.
7. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Estermenge 30 bis 70 % des Gesamtmaterials beträgt.
8. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Estermaterial gewichtsmäßig



ist.

9. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester die allgemeine Formel



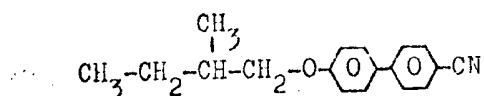
hat,

worin R_3 und R_4 Alkyl sind.

10. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 9, dadurch gekennzeichnet, daß R_3 und R_4 C_3H_7 sind.
11. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Wert von m, n nicht über 6 ist.
12. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $m = 3$.
13. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $n = 0, 2, 4, 6$.
14. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $p = 2$.
15. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $q = 5$.
16. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $r = 5, 7$.
17. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß $s = 5$.
18. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung eine geringe Menge eines cholesterischen Flüssigkristallmaterials zur Einstellung einer cholesterischen Ganghöhe zwischen

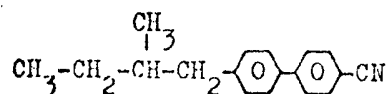
1500 und 300 μ m zugesetzt ist.

19. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung bis zu 0,5 Gew.% des cholesterischen Materials



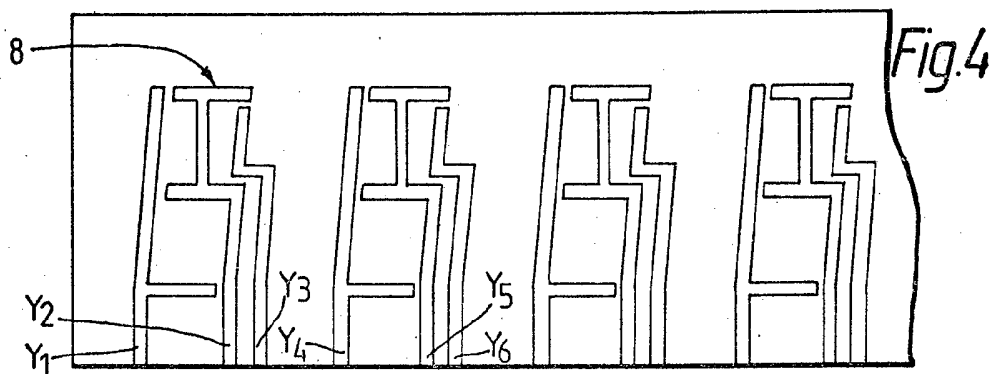
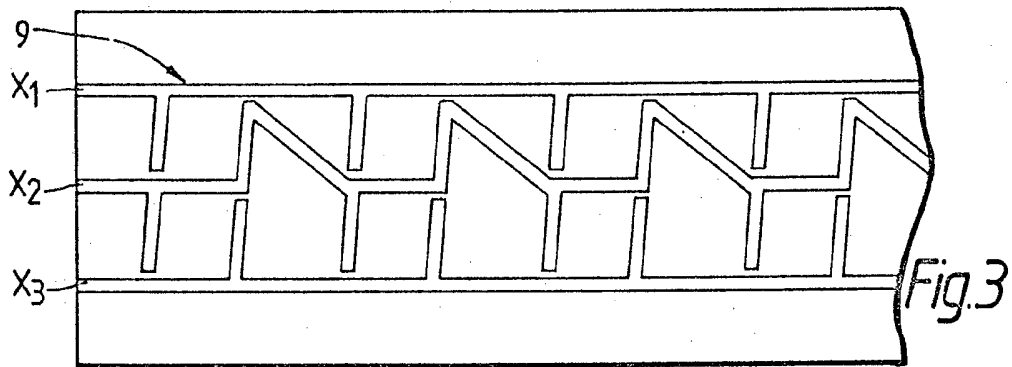
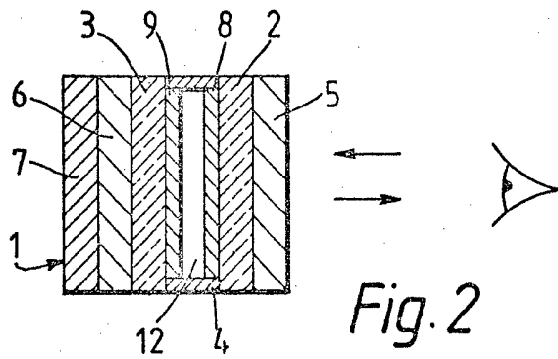
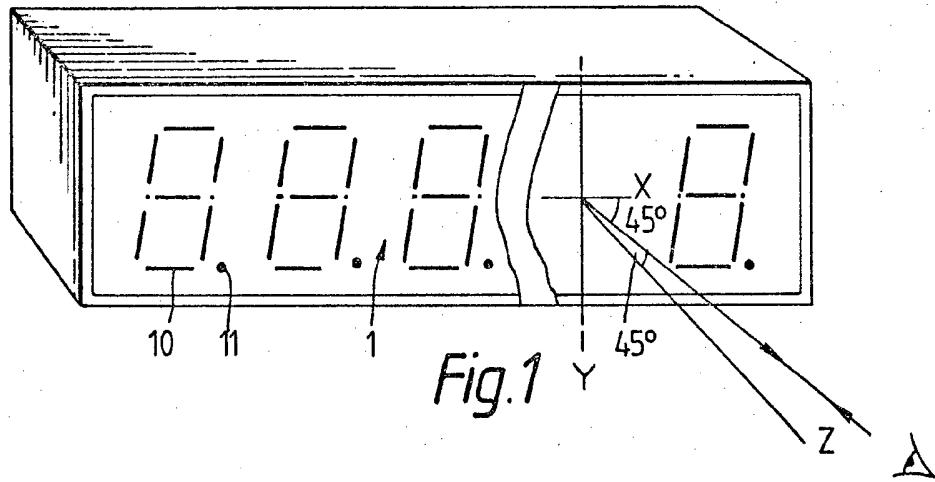
zugesetzt sind.

20. Flüssigkristallmaterial nach Punkt 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischung bis zu 0,05 Gew.% des cholesterischen Materials



zugesetzt sind.

21. Flüssigkristall-Anzeigeeinrichtung mit einer Schicht aus einem Flüssigkristallmaterial nach Punkt 1, das zu einer Schicht (12) geformt ist, die zwischen zwei Glasplättchen (2, 3) enthalten ist, von denen wenigstens eines (2) transparent ist, die beide Elektrodenstrukturen (8, 9) tragen und die beide zur Schaffung einer fortschreitenden Flüssigkristall-Molekularverdrillung durch die Schicht (12) oberflächenbehandelt sind.



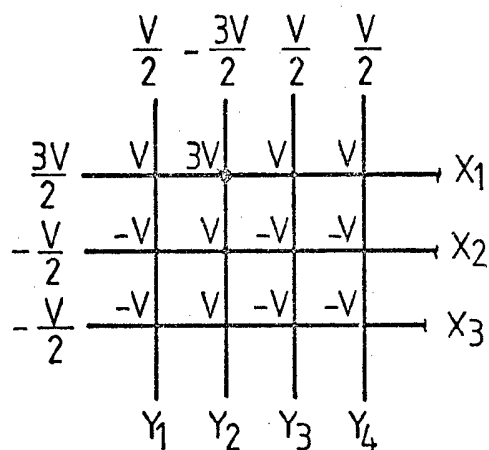


Fig. 5

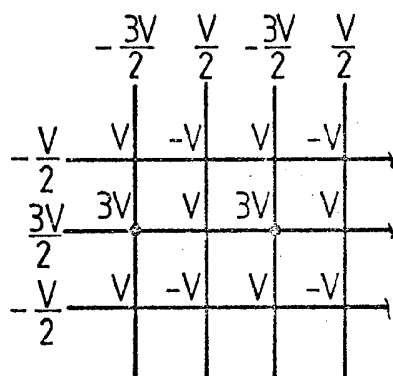


Fig. 6

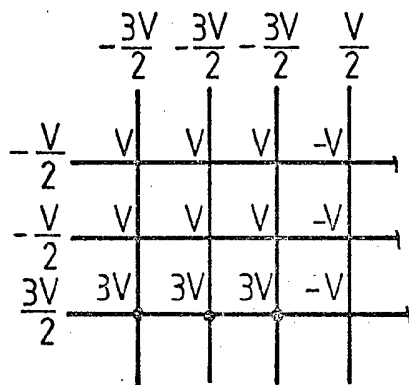


Fig. 7

Fig. 8

