



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 09 K 3/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

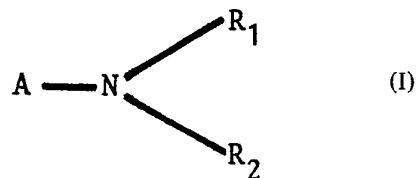
⑪

633 036

⑳ Gesuchsnummer:	15462/77	㉓ Inhaber:	Sharp Kabushiki Kaisha, Osaka (JP)
㉒ Anmeldungsdatum:	15.12.1977		
㉔ Priorität(en):	28.12.1976 JP 51-160595	㉗ Erfinder:	Shigehiro Minezaki, Nara (JP) Fumiaki Funada, Yamatokooriyama (JP) Masataka Matsuura, Tenri (JP)
㉖ Patent erteilt:	15.11.1982		
㉙ Patentschrift veröffentlicht:	15.11.1982	㉚ Vertreter:	Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich

⑤④ Nematische Flüssigkristallzusammensetzung.

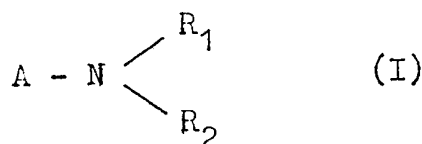
⑤⑦ Die Zusammensetzung enthält ein nematisches Flüssigkristallmaterial und mindestens ein Salz eines aliphatischen Amins der Formel I



mit einer Monocarbonsäure X-COOH, in welcher A, R₁, R₂ und X die in Patentanspruch 1 definierte Bedeutung aufweisen. Infolge ihrer guten Ansprechgeschwindigkeit und ihres hohen Trübungsgrades eignet sie sich in Lichtsperrungs- und -blockiersystemen und für Vorrichtungen zum Anzeigen von Buchstaben, usw.

PATENTANSPRÜCHE

1. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie enthält: ein nematisches Flüssigkristallmaterial und mindestens ein Salz eines aliphatischenamins der Formel (I)



in der

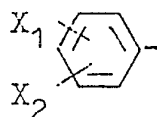
A eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet, und

R₁ und R₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, je ein Wasserstoffatom, eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe bedeuten, mit einer aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäure der Formel (II)



in der

X eine Gruppe der Formel C_mH_{2m+1}, worin m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin X₁ und X₂, die gleich oder unterschiedlich sein können, je für ein Wasserstoff-, Brom- oder Chloratom oder eine Nitro-, Methyl- oder Methoxygruppe stehen.

2. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz in einer Menge von 0,05 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf das nematische Flüssigkristallmaterial, vorhanden ist.

3. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das nematische Flüssigkristallmaterial, vorhanden ist.

4. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylgruppe des Symbols A eine Alkylgruppe mit 8 bis 16 Kohlenstoffatomen ist.

5. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das aliphatische Amin n-Octylamin, n-Dodecylamin, n-Hexadecylamin, N,N-Dimethyl-n-octylamin, N,N-Dimethyldodecylamin, N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin, N-Methyl-N-benzyl-n-octylamin, N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin oder N-Methyl-N-benzyl-n-hexadecylamin ist.

6. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatische Monocarbonsäure Propionsäure oder Hexansäure ist.

7. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Monocarbonsäure Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, p-Brombenzoesäure, 2,4-Dinitrobenzoesäure, 3,5-Dinitrobenzoesäure, 3,5-Dimethylbenzoesäure oder 3,4-Dimethoxybenzoesäure ist.

8. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz 2,4- oder 3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin ist.

9. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz 2,4- oder 3,5-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin ist.

10. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz 2,4- oder 3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-octylamin ist.

11. Nematische Flüssigkristallzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Salz 2,4- oder 3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin ist.

10

Die Erfindung betrifft nematische Flüssigkristallzusammensetzungen, die mindestens ein primäres, sekundäres oder tertiäres aliphatisches Aminsalt einer aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäure enthalten und die eine überragende Ansprechgeschwindigkeit aufweisen und einen hohen Trübungsgrad zeigen, eine geringe Temperaturabhängigkeit von der Leitfähigkeit (Strom) zeigen und die Flüssigkristallmoleküle mit langen Achsen enthalten, die einheitlich senkrecht zu den Elektroden Grundplatten orientiert, wenn sie den Raum zwischen den Grundplatten füllen.

Die Erfindung betrifft Flüssigkristallzusammensetzungen bzw. Zusammensetzungen aus flüssigen Kristallen, die ein nematisches Flüssigkristallmaterial und ein spezifisches Salz enthalten.

Wenn der Raum zwischen Elektroden auf sich gegenüberliegenden Oberflächen von zwei Grundplatten mit einer nematischen Flüssigkristallzusammensetzung unter Bildung einer dünnen, transparenten Schicht gefüllt ist und Spannung längs der nematischen Flüssigkristallschicht zwischen den Elektroden mit Licht, das auf die Schicht einfällt, eingeprägt wird, wird die Flüssigkristallschicht trübe, wenn die Spannung angelegt wird, und dementsprechend wird das Licht blockiert. Diese Erscheinung ist bereits bekannt.

Diese Erscheinung wird in Lichtsperrungs- bzw. -blockiersystemen wie auch in Vorrichtungen zum Anzeigen von Buchstaben, numerischen Figuren bzw. Zahlen, Symbolen, Mustern usw. verwendet. Man hat versucht, verschiedene Zusatzstoffe in nematische Flüssigkristallmaterialien, die in solchen Vorrichtungen verwendet werden, einzuarbeiten, damit die Trübung oder die Ansprechgeschwindigkeit der Flüssigkristallschicht verbessert wird.

Beispiele von Zusatzstoffen, die normalerweise für diesen Zweck verwendet werden, sind quaternäre Ammoniumhalogenide (US-PSen 3 656 834 und 3 882 039), ihre Carbonsäuresalze (US-PS 3 956 168), Pyridiniumhalogenide (JA-AS 37 883/1974) und ihre Sulfonsäuresalze (US-PS 3 963 638). Jedoch besitzen nematische Flüssigkristallzusammensetzungen, die diese Zusatzstoffe enthalten, den Nachteil, dass die Leitfähigkeit (Strom) stark von der Temperatur abhängt (d.h. es treten grosse Variationen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von den Variationen der Temperatur auf). Macht man bekannte Flüssigkristallzusammensetzungen äquivalent zu den Flüssigkristallzusammensetzungen, die einen erfindungsgemässen Zusatzstoff enthalten, hinsichtlich der Leitfähigkeit (Strom), der zur Erzeugung einer Trübung bei niedrigen Temperaturbereichen (z.B. 0 °C) beim Anlegen einer Wechselstromspannung erforderlich ist, so zeigen die ersteren einen höheren Energieverbrauch als die letzteren im höheren Temperaturbereich (z.B. bei 25 °C).

Für die Entwicklung von Trübung müssen die Flüssigkristallsysteme eine Leitfähigkeit besitzen, die höher ist als ein definierter Wert, der durch den Wert der dielektrischen Konstante, multipliziert mit der Antriebsfrequenz, bestimmt wird.

Die Temperaturabhängigkeit von der Leitfähigkeit wird allgemein ausgedrückt durch:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

worin

σ = die Leitfähigkeit bei der Temperatur $T^\circ\text{K}$
 σ_0 = die Leitfähigkeit bei der Temperatur $\infty^\circ\text{K}$
 ΔE = die Aktivierungsenergie
 k = die Boltzmann-Konstante und
 T = die absolute Temperatur

bedeuten.

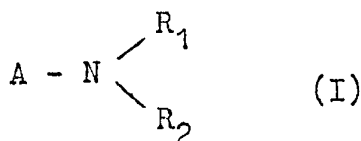
Entsprechend der obigen Gleichung beträgt die niedrigste Leitfähigkeit, die zur Erzeugung einer wirksamen Trübung im Flüssigkristallsystem bei 0°C bei der Anwendung einer gegebenen Spannung (25 V, 60 Hz) erforderlich ist, etwa $10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Andererseits ist die Leitfähigkeit σ bei irgendeiner Temperatur über 0°C so, dass, je niedriger die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit ist, umso niedriger die Temperaturabhängigkeit sein wird, bedingt durch die Einsparungen im Energieverbrauch.

Zur Verbesserung des Kontrastverhältnisses zwischen dem Lichtstreuteil und dem Nicht-Streuteil ist es kritisch, dass bei Werten, die niedriger sind als die Schwellenspannung für die Erzeugung einer wirksamen Trübung, die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle so reguliert wird, dass die langen Achsen der Moleküle regelmässig senkrecht zu den Elektrodenrundplatten ausgerichtet sind. Damit eine einheitliche, senkrechte Orientierung sichergestellt ist, ist es übliche Praxis, ein Orientierungsmittel auf die gegenüberliegenden Oberflächen der Grundplatten anzuwenden, ein solches Mittel zu dem Flüssigkristallmaterial zuzugeben oder die Oberflächen mit einer Säure zu behandeln. Nicht selten wird das auf die Grundplatten angewendete Orientierungsmittel in die Flüssigkristalle herausgelöst, und dementsprechend variiert die Leitfähigkeit der Flüssigkristalle und die Kristalle zersetzen sich.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben erwähnten Schwierigkeiten zu beseitigen.

Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallzusammensetzungen, die eine überragende Ansprechgeschwindigkeit besitzen und die einen hohen Grad an Trübung erzeugen und deren Leitfähigkeit nur wenig von der Temperatur abhängt. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass die langen Achsen der Flüssigkristallmoleküle einheitlich senkrecht zu den Elektrodenrundplatten orientiert werden können.

Die erfindungsgemässen nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen enthalten ein nematisches Flüssigkristallmaterial und mindestens ein Salz eines aliphatischen Amins der Formel I



in der

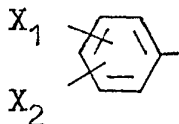
A eine unsubstituierte Alkylgruppe mit 7 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeutet und

R_1 und R_2 , die gleich oder unterschiedlich sein können, je ein Wasserstoffatom, eine niedrige Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Benzylgruppe bedeuten, mit einer aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäure der Formel II



in der

X eine Gruppe der Formel $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, worin m für eine ganze Zahl von 1 bis 6 steht, oder eine Gruppe der Formel



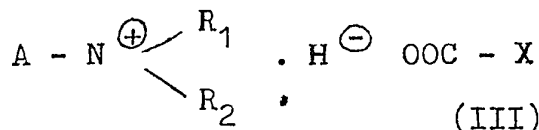
bedeutet, worin X_1 und X_2 gleich oder unterschiedlich sein können und je ein Wasserstoff-, Brom- oder Chloratom oder eine Nitro-, Methyl- oder Methoxygruppe bedeuten.

Das Salz wird zu dem nematischen Flüssigkristallmaterial in einer Menge von 0,05 ~ 3,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 ~ 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Kristallmaterial zugegeben.

Die hergestellte Flüssigkristallzusammensetzung besitzt folgende Eigenschaften: sie ergibt einen hohen Trübungsgrad, sie besitzt eine hohe Ansprechgeschwindigkeit und die Temperaturabhängigkeit ihrer Leitfähigkeit ist gering. Es wurde weiterhin gefunden, dass die Flüssigkristallzusammensetzung, die die spezifischen erfindungsgemässen Zusatzstoffe eingearbeitet enthält, die Eigenschaft aufweist, dass die langen Achsen der flüssigen Kristallmoleküle spontan senkrecht zu den Grundplattenoberflächen orientiert werden können, ohne dass die früher verwendeten Orientierungsmittel verwendet werden müssen.

Fig. 1 zeigt ein Diagramm, in dem die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der erfindungsgemässen Flüssigkristallzusammensetzungen im Vergleich mit der bekannter Flüssigkristallzusammensetzungen dargestellt ist, wobei die Kurve A die Eigenschaften der bekannten Zusammensetzung und die Kurven B bis H die Eigenschaften der nach den Beispielen der vorliegenden Erfindung hergestellten Zusammensetzungen darstellen.

Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe, nämlich aliphatische Aminsalze aliphatischer oder aromatischer Monocarbonsäuren, werden durch die Formel III



dargestellt, in der A, R_1 , R_2 und X die oben gegebenen Bedeutungen besitzen.

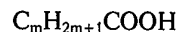
Die aliphatische Amino-Komponente der Zusatzstoffe ist ein primäres, sekundäres oder tertiäres Alkylamin, dessen Alkylgruppe geradkettig ist und 7 bis 25 Kohlenstoffatome, bevorzugt 8 bis 16 Kohlenstoffatome, enthält.

Beispiele nützlicher primärer Amine sind n-Heptylamin, n-Octylamin, n-Nonylamin, n-Decylamin, n-Undecylamin, n-Dodecylamin, n-Tridecylamin, n-Tetradecylamin, n-Pentadecylamin, n-Hexadecylamin, n-Heptadecylamin, n-Octadecylamin, n-Nonadecylamin, n-Eicosylamin, n-Heneicosylamin, n-Docosylamin, n-Tricosylamin, n-Tetracosylamin und n-Pentacosylamin.

Die an das Stickstoffatom gebundenen Substituenten R_1 und R_2 können gleich oder unterschiedlich sein. Beispiel niedriger Alkylgruppen für R_1 und R_2 sind Methyl, Äthyl, n-Propyl und n-Butyl. Bevorzugt bedeuten R_1 und R_2 je Wasserstoff, Methyl oder Benzyl.

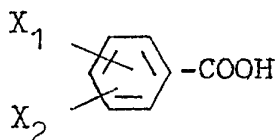
Beispiele nützlicher sekundärer Amine sind N-Methyl-n-octylamin, N-Äthyl-n-dodecylamin, N-Benzyl-n-dodecylamin usw. Beispiele tertiärer Amine sind N,N-Dimethyl-n-octylamin, N,N-Dimethyl-n-dodecylamin, N,N-Dimethyl-n-pentacosylamin, N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin, N,N-Diäthyl-n-hexadecylamin, N-Methyl-N-benzyl-n-octylamin, N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin, N-Methyl-N-benzyl-n-hexadecylamin usw.

Die andere Komponente der erfindungsgemässen Zusatzstoffe ist eine aliphatische Monocarbonsäure, die durch die Formel



dargestellt wird, in der m eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 2, bedeutet. Beispiele solcher aliphatischer Monocarbonsäuren sind Essigsäure, Propionsäure und Hexansäure.

Alternativ kann die zweite Komponente eine aromatische Monocarbonsäure der folgenden Formel



sein, in der X_1 und X_2 je Wasserstoff, Brom, Chlor, Nitro, Methyl oder Methoxy bedeuten. Beispiele solcher Säuren sind unsubstituierte Benzoesäuren; monosubstituierte Benzoesäuren, wie p-Methylbenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, p-Brombenzoesäure, o-Methylbenzoesäure, m-Chlorbenzoesäure und p-Methoxybenzoesäure; und disubstituierte Benzoesäuren, wie 3,5-Dinitrobenzoesäure, 2,4-Dinitrobenzoesäure, 3,5-Dimethylbenzoesäure, 3,4-Dimethoxybenzoesäure, 3,5-Dibrombenzoesäure und 3,5-Dichlorbenzoesäure.

Flüssigkristallzusammensetzungen werden, wenn in sie nur ein aliphatisches Amin eingearbeitet wird, Schwierigkeiten bei der Erzielung zufriedenstellender Leitfähigkeiten zeigen. Wird eine aliphatische oder aromatische Monocarbonsäure allein als Zusatzstoff verwendet, so ist es unmöglich, die langen Achsen der Flüssigkristallmoleküle senkrecht zu den Grundplatten zu orientieren, und die Zersetzung der Flüssigkristalle der Schiffchen Basenart, die eine Azomethingruppe enthalten, oder der Flüssigkristalle des Estertyps, die eine Estergruppe enthalten, wird begünstigt.

Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe, nämlich aliphatische Aminsalze von aliphatischen oder aromatischen Monocarbonsäuren, ergeben Flüssigkristallzusammensetzungen mit zufriede-

denstellender Wirkung; es werden ein hoher Trübungsgrad, eine erhöhte Ansprechgeschwindigkeit und eine verringerte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit erhalten, ohne dass sich die Flüssigkristallmaterialien zersetzen. Ausserdem weist die senkrechte Orientierung der Flüssigkristallmoleküle eine verbesserte Einheitlichkeit auf.

Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe orientieren Flüssigkristallmoleküle mit ihren langen Achsen senkrecht zur Grundplatte. Dies ist vermutlich der Tatsache zuzuschreiben, dass die Salze, die von dem aliphatischen Amin gebildet werden, einen hydrophoben Film auf der Oberfläche der Glasgrundplatte oder auf einem Silikonmonoxidüberzug über der Glasoberfläche bilden und somit eine Niedrigenergieoberfläche mit verminderter kritischer Oberflächenspannung erzeugen. Als Folge werden die Flüssigkristallmoleküle, die in Kontakt mit dieser Oberfläche sind, senkrecht zu der Grenzfläche, nämlich in der Richtung, in der die Kristalle per se eine verringerte Oberflächenspannung besitzen, orientiert.

Die Zusatzstoffe sind bei irgendeinem nematischen Flüssigkristallmaterial des Nn-Typs (negative dielektrische Anisotropie), wie p-Azoxyanisol und ähnliche Azoxyverbindungen, p-Pentylphenyl-2-chlor-4-(p-pentylbenzoyloxy)-benzoat und ähnliche Esterverbindungen, p-Alkoxybenzyliden-p'-alkylanilin und ähnlichen Verbindungen des Schiffchen Basentyps sowie p-Alkyl-p'-alkoxy- α -chlorstilben und ähnlichen Stilbenverbindungen wirksam.

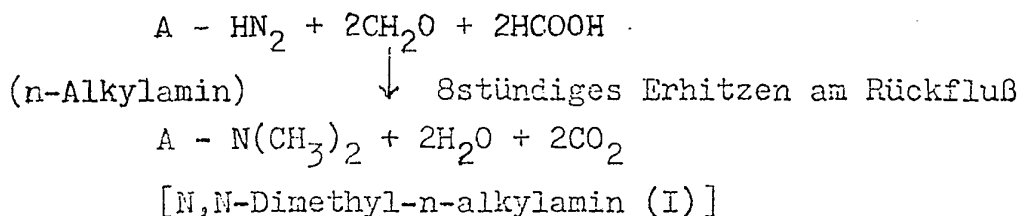
Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

Die Syntheseschemata für die Herstellung der obigen Zusatzstoffe sind wie folgt. In den folgenden Schemata besitzen A und X die oben gegebenen Definitionen.

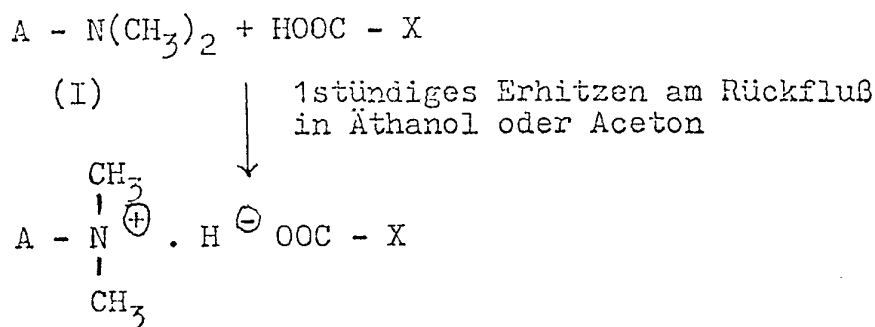
Schema 1

Salze von N,N-Dimethyl-n-alkylaminen mit organischen Monocarbonsäuren.

(Stufe 1)



(Stufe 2)

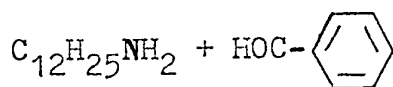


(ein Salz von N,N-Dimethylen-n-alkylamin mit organischer Monocarbonsäure)

Schema 2

Ein Salz von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin mit 3,5-Dinitrobenzoesäure oder 2,4-Dinitrobenzoesäure.

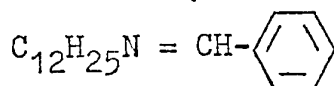
(Stufe 1)



n-Dodecylamin



4stündiges Erhitzen am Rückfluß in Äthanol mit
einer katalytischen Menge an Essigsäure

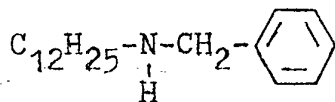


[N-Benzyliden-n-dodecylamin (II)]

(Stufe 2)

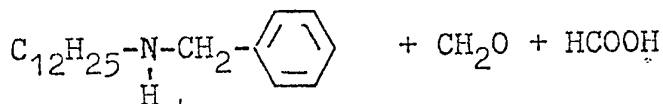


mit Lithium-aluminiumhydrid in wasserfreiem
Tetrahydrofuran, 1 h bei Zimmertemperatur und
1 h bei 50 bis 60°C



[N-Benzyl-n-dodecylamin (III)]

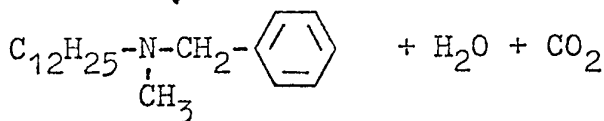
(Stufe 3)



(III)

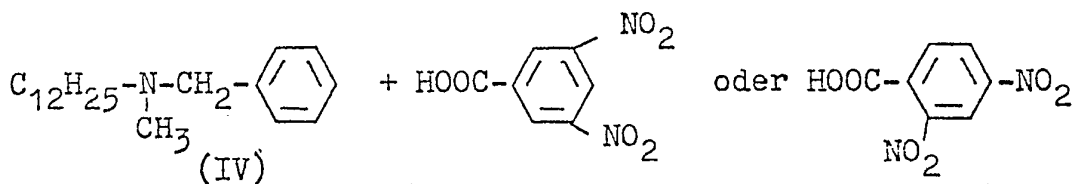


Erhitzen am Rückfluß



[N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin (IV)]

(Stufe 4)

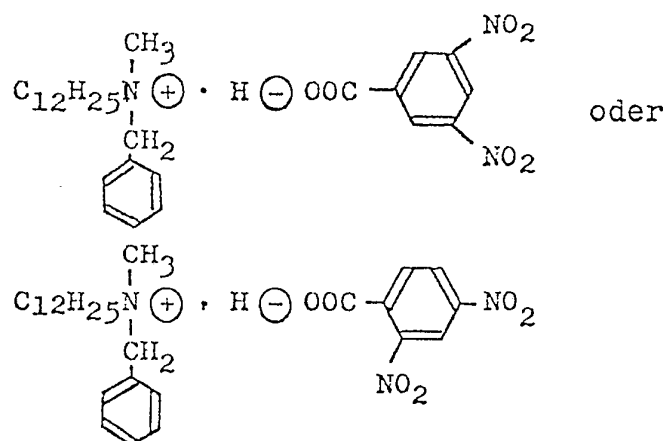


(IV)

(3,5-Dinitrobenzoesäure oder 2,4-Dinitro-
benzoesäure)



1stündiges Erhitzen am Rückfluß in Äthanol
oder Aceton

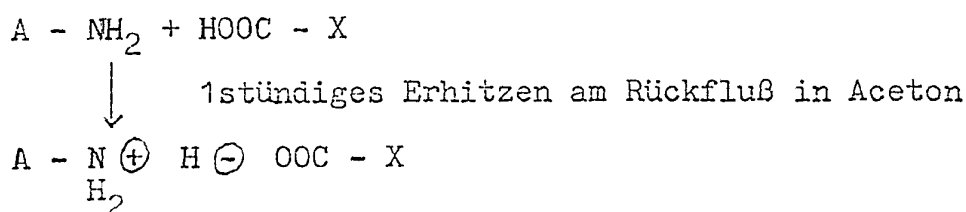


(Ein Salz von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin mit 3,5-Dinitrobenzoesäure oder 2,4-Dinitrobenzoesäure)

20

Schema 3

Salze von n-Alkylaminen mit organischen Monocarbonsäuren.



(Salze von n-Alkylaminen mit organischen Monocarbonsäuren)

35

Die Syntheseverfahren für die erfindungsgemässen Modifizierungsmittel werden entsprechend den obigen Schemata näher erläutert.

Beispiel 1

(Stufe 1)

Zu 25,6 g (0,5 Mol) im Handel erhältlicher Ameisensäure (85- bis 90%ig), die durch kaltes Wasser abgekühlt wurde, gibt man allmählich 0,1 Mol n-Alkylamin und dann 22,5 ml (0,3 Mol) 37%iges Formaldehyd. Das Gemisch wird auf 90 bis 100 °C erhitzt. Nach 2 bis 3 min wird Kohlendioxidgas erzeugt, dabei wird das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Beendigung der Entwicklung von Kohlendioxid wird das Gemisch erneut 8 h bei 90 bis 100 °C am Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden 50 ml 4n Chlorwasserstoffsäure zu dem gekühlten Gemisch zugegeben, das dann bei vermindertem Druck zur Trockene kondensiert wird. Der Rückstand (eine schwachgelbliche, viskose Flüssigkeit) wird in 30 bis 40 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 25 ml 18n Natriumhydroxidlösung wird das Gemisch in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht getrennt; die letztere wird mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wird bei vermindertem Druck destilliert; man erhält N,N-Dimethylalkylamin (I).

Der Siedepunkt und das Aussehen jedes N,N-Dimethyl-n-alkylamins werden in der folgenden Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Kp (°C)	Aussehen
n = 8	55-57/5 mmHg	farblose Flüssigkeit
n = 12	93-95/1 mmHg	dito
n = 16	147-150/1 mmHg	dito

40 (Stufe 2)

Je äquivalente, molekulare Mengen der entstehenden N,N-Dimethylalkylamine und einer organischen Monocarbonsäure werden 1 h in Äthanol oder Aceton bei 40 bis 50 °C umgesetzt; man erhält ein Salz von N,N-Dimethylalkylamin mit einer organischen Monocarbonsäure, das durch erneute Ausfällung unter Verwendung von Benzol-n-Hexan gereinigt werden kann.

Der Schmelzpunkt und das Aussehen jedes der Salze von N,N-Dimethyl-n-alkylamin mit organischen Monocarbonsäuren sind in der folgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II

Organische Monocarboxylate von N,N-Dimethyl-n-alkylaminen	Fp (°C)*	Aussehen
55 3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Di-methylen-n-octylamin	102-103	gelblicher Feststoff
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Di-methyl-n-octylamin	-	gelbliches Öl
3,5-Dinitrobenzoat von 60 N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	52-53	gelblicher Feststoff
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethylen-n-dodecylamin	48-49	weisser Feststoff
p-Nitrobenzoat von N,N-Dimethylen-n-dodecylamin	78-79	dito
65 3,4-Dimethoxybenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	26-32	hellgrauer Feststoff
Benzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	43-44	weisser Feststoff

Organische Monocarboxylate von N,N-Dimethyl-n-alkylaminen	Fp(°C)*	Aussehen
p-Brombenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	40–41	dito
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	64–65	schwachgelblicher Feststoff
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	60–61,5	weisser Feststoff

* bestimmt mit einer Mikromessvorrichtung für den Schmelzpunkt (Yanagimoto Manufacturing Co., Ltd.).

Beispiel 2 (Stufe 1)

18,5 g (0,1 Mol) n-Dodecylamin, 10,6 g (0,1 Mol) Benzaldehyd und eine katalytische Menge an Essigsäure werden 4 h in wasserfreiem Äthanol bei 60 bis 70 °C umgesetzt. Nach Abdessillation von Äthanol wird der Rückstand weiter bei vermindertem Druck destilliert; man erhält N-Benzyliden-n-dodecylamin (II) (Kp. 160 bis 163 °C/0,6 mmHg) als transparentes Öl, das niedrigschmelzende Feststoffe enthält.

(Stufe 2)

1,9 g (0,05 Mol) Lithium-aluminiumhydrid werden in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. N-Benzyliden-n-dodecylamin wird allmählich bei Zimmertemperatur zu dem Gemisch zugegeben und dann wird 1 h bei 50 bis 60 °C erhitzt; man erhält N-Benzyl-n-dodecylamin (III). Das Produkt wird durch Destillation gereinigt, Kp. 150 bis 157 °C/0,6 mmHg.

(Stufe 3)

Zu 8,96 g (0,105 Mol) 85- bis 90%iger, im Handel erhältlicher Ameisensäure, die mit kaltem Wasser gekühlt worden war, gibt man allmählich 9,5 g (0,035 Mol) N-Benzyl-n-dodecylamin. Dann werden 2,4 ml (0,0525 Mol) 37%iges Formaldehyd zu dem Gemisch zugegeben und dann wird bei 90 bis 100 °C erhitzt. Nach mehreren Minuten wird Kohlendioxidgas gebildet. Das Reaktionsgemisch wird dann auf Zimmertemperatur gekühlt. Nach Beendigung der Entwicklung von Kohlendioxid wird das Gemisch erneut 8 h bei 90 bis 100 °C am Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion werden 18 ml 4n Chlorwasserstoffsäure zu dem gekühlten Reaktionsgemisch gegeben, das bei vermindertem Druck zur Trockene kondensiert wird. Der Rückstand wird in 5 ml Wasser gelöst. 10 ml 18n Natriumhydroxidlösung werden zu der wässrigen Lösung zugegeben, die in eine ölige Schicht und eine wässrige Schicht getrennt wird; die letztere wird mit Benzol extrahiert. Der Benzolextrakt wird bei vermindertem Druck destilliert; man erhält N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin, Kp. 146 bis 149 °C/0,4 mmHg.

(Stufe 4)

Je äquivalente, molekulare Mengen des entstehenden N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamins und 3,5-Dinitrobenzoesäure oder 2,4-Dinitrobenzoesäure werden 1 h in Äthanol oder Aceton bei 40 bis 50 °C umgesetzt; man erhält ein Salz von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin mit 3,5-Dinitrobenzoesäure oder 2,4-Dinitrobenzoesäure.

Das Aussehen jedes Salzes ist in der folgenden Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Verbindung	Aussehen
3,5-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	gelbliche Paste

2,4-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin

gelbliches Öl

Beispiel 3

Die einstündige Umsetzung je äquivalenter, molekularer Mengen an n-Alkylamin und organischer Monocarbonsäure in Aceton bei 25 bis 40 °C ergibt das gewünschte Salz. Das Salz kann durch erneute Ausfällung unter Verwendung von Benzol-n-Hexan gereinigt werden.

Tabelle IV

Salze von n-Alkylaminen mit organischen Monocarbonsäuren	Fp(°C)*	Aussehen
Propionat von n-Dodecylamin	55– 56	weisser Feststoff
Hexanoat von n-Dodecylamin	28– 31	dito
3,5-Dinitrobenzoat von n-Dodecylamin	130–131	dito
p-Nitrobenzoat von n-Dodecylamin	126–127	dito

* bestimmt mit der gleichen Vorrichtung wie bei Tabelle II.

Die folgenden Beispiele erläutern die elektrischen Eigenschaften der erfindungsgemäss hergestellten nematischen Flüssigkristallzusammensetzungen unter Verwendung der beschriebenen Zusatzstoffe.

Beispiel 4

Ein nematisches Flüssigkristallgemisch wird aus den Flüssigkristallmaterialien, die in der folgenden Tabelle V aufgeführt sind, in den angegebenen Verhältnissen hergestellt.

Tabelle V

Flüssigkristallmaterial	Mischverhältnis, Gew.-%
p-Methoxybenzyliden-p'-butylanilin	36
p-Äthoxybenzyliden-p'-butylanilin	40
p-Butoxybenzyliden-p'-butylanilin	24

Das obige Gemisch liegt in Flüssigkristallzustand bei Temperatur zwischen – 16 und 63 °C vor.

Zwei Glasplatten, die je mit einer transparenten Elektrode aus Indiumoxid auf einer Oberfläche ausgerüstet sind, werden parallel zueinander angeordnet, wobei die Elektroden einander gegenüberstehen, und zwar 20 µm entfernt voneinander, so dass eine Flüssigkristallzelle der transparenten Art erhalten wird.

Die Zelle wird mit dem Flüssigkristallgemisch unter Bildung einer dünnen, transparenten Schicht gefüllt, und eine Wechselstromspannung, 25 V und 60 Hz, wird längs der Schicht zwischen den Elektroden zur Bestimmung des zwischen ihnen fließenden Stroms, der Ansprechgeschwindigkeit, der Schwellenspannung und der Lichtdurchlässigkeit aufgebracht. Auf gleiche Weise, wie oben, werden geprüft: ein Flüssigkristallgemisch, eine Flüssigkristallzusammensetzung, die durch Zugabe eines üblichen Zusatzstoffs (Tetrabutylammoniumbromid) zu dem Flüssigkristallgemisch hergestellt wird, und eine Flüssigkristallzusammensetzung, die durch Zugabe zu dem Flüssigkristallgemisch verschiedener erfindungsgemässer Zusatzstoffe in unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt werden.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgeführt.

Tabelle VI

Zusatzstoff	Zugegebene Menge (Gew.-%)	Schwellen spannung (Vr.m.S)	Strom ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Lichtdurchlässigkeit %	Ansprechgeschwindigkeit (ms) Steigzeit	Fallzeit
nicht verwendet	0	–	1,0	100,0	–	–
Tetrabutylammoniumbromid	0,1	6,8	5,0	35,0	70	400
3,5-Dinitrobenzoat von n-Dodecylamin	0,3	7,1*	24,0*	14,0*	75*	550*
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	0,5	7,0	6,0	18,5	60	240
	0,8	6,5	8,4	18,0	50	250
	1,0	6,2	10,6	12,0	50	230
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	0,1	11,0	2,6	39,0	110	125
	0,5	6,7	11,0	19,0	50	250
	1,0	5,8	14,5	16,5	45	210
2,4-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	0,1	13,0	2,6	45,0	150	130
	0,5	7,4	5,6	20,5	80	250
	1,0	6,5	11,0	16,5	65	250
3,5-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	0,1	11,7	2,6	42,5	140	150
	0,5	6,5	12,5	18,5	60	230
	1,0	6,2	26,0	17,0	50	300
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-octylamin	0,5	6,5	7,0	19,5	70	250
	0,8	6,2	12,3	18,5	50	270
	1,0	6,0	15,7	15,0	50	210
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	0,5	7,8	5,6	15,0	75	400
	0,8	6,3	8,0	16,0	65	275
	1,0	7,4*	12,0*	15,0*	70*	500*
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	0,5	6,8	5,1	19,5	70	270
	1,0	6,3	12,0	19,0	50	220
	1,5	6,3	13,4	15,0	65	370

Messbedingungen: 25 V, 60 Hz, 20 μm , 25 °C, Sinuswelle

* Wert in homeotroper Orientierung

Ähnliche Flüssigkristallzusammensetzungen werden auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit geprüft, wobei man die in Tabelle VII und in Fig. 1 aufgeführten Ergebnisse erhält. Die Flüssigkristallzusammensetzungen, die durch die Kurven A bis H in Fig. 1 dargestellt sind, werden hergestellt, indem man die folgenden Zusatzstoffe zu dem Flüssigkristallgemisch, das in Tabelle V aufgeführt wurde, zugibt.

Kurve A: 0,05 Gew.-% Tetrabutylammoniumsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure;

Kurve B: 0,8 Gew.-% N,N-Dimethyl-n-octylaminsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure (erfindungsgemässer Zusatzstoff, der gleiche wie im folgenden);

35

Kurve C: 0,7 Gew.-% N,N-Dimethyl-n-dodecylaminsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure;

Kurve D: 1,0 Gew.-% N,N-Dimethyl-n-dodecylaminsalz von 2,4-Dinitrobenzoesäure;

40

Kurve E: 1,0 Gew.-% N,N-Dimethyl-n-hexadecylaminsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure;

Kurve F: 1,5 Gew.-% N,N-Dimethyl-n-hexadecylaminsalz von 2,4-Dinitrobenzoesäure;

Kurve G: 1,0 Gew.-% N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylaminsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure; und

45

Kurve H: 0,3 Gew.-% n-Dodecylaminsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure.

Tabelle VII

Zusatzstoff	Zugegebene Menge (Gew.-%)	Temperatur (°C)	Strom ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Leitfähigkeit ($\Omega\text{ cm}^{-1}$)	Strom bei 40 °C Strom bei 0 °C	Aktivierungsenergie (eV)
3,5-Dinitrobenzoat von Tetrabutylammonium	0,05	0	5,7	$0,48 \times 10^{-9}$	26,3	0,6
		25	55	$4,40 \times 10^{-9}$		
		40	150	$1,20 \times 10^{-8}$		
3,5-Dinitrobenzoat von n-Dodecylamin	0,3	0	6,0	$5,00 \times 10^{-10}$	5,5	0,32
		25	24,0	$2,00 \times 10^{-9}$		
		40	33,0	$2,70 \times 10^{-9}$		
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	0,7	0	3,3	$2,70 \times 10^{-10}$	8,4	0,38
		25	12,5	$1,00 \times 10^{-9}$		
		40	27,8	$2,30 \times 10^{-9}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	1,0	0	2,8	$2,40 \times 10^{-10}$	7,1	0,37
		25	10,4	$8,80 \times 10^{-10}$		
		40	20,0	$1,70 \times 10^{-9}$		
3,5-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	1,0	0	5,5	$4,60 \times 10^{-10}$	9,1	0,38
		25	26,0	$2,20 \times 10^{-9}$		

Zusatzstoff	Zugegebene Menge (Gew.-%)	Temperatur (°C)	Strom ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Leitfähigkeit ($\Omega\text{ cm}^{-1}$)	Strom bei 40 °C Strom bei 0 °C	Aktivierungsenergie (eV)
zyl-n-dodecylamin	1,0	40	50,0	$4,20 \times 10^{-9}$	9,0	0,39
2,4-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin		0	2,6	$2,10 \times 10^{-10}$		
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-octylamin		25	11,0	$0,90 \times 10^{-9}$		
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-octylamin	0,8	40	23,5	$1,90 \times 10^{-9}$	9,4	0,40
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		0	2,9	$2,30 \times 10^{-10}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		25	12,3	$1,00 \times 10^{-9}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	1,0	40	26,2	$2,10 \times 10^{-9}$	9,6	0,39
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		0	2,8	$2,30 \times 10^{-10}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		25	12,0	$1,00 \times 10^{-9}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	1,5	40	27,0	$2,20 \times 10^{-9}$	10,6	0,42
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		0	2,9	$2,40 \times 10^{-10}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		25	13,4	$1,10 \times 10^{-9}$		
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin		40	30,6	$2,50 \times 10^{-9}$		

Messbedingungen: 25 V, 60 Hz, 20 μm , Sinuswelle

Beispiel 5

Zwei Glasplatten werden hergestellt, wobei jede mit einer transparenten Elektrode aus Indiumoxid versehen ist und mit einem Silikonoxidfilm, der durch Vakuumabscheidung gebildet wird, bedeckt ist. [Vakuumabscheidungsbedingungen: Grundplattentemperatur von 350 °C; Vakuum von 7×10^{-4} Torr (O_2 entweicht); Rate von 1 bis 1,5 Å/s; Filmdicke von 500 Å.] Die Glasplatten werden parallel zueinander so angeordnet, dass die beiden Elektroden sich gegenüberliegen. Der Raum zwischen den Platten wird mit dem gleichen Flüssigkristallgemisch, wie es zuvor verwendet wurde, gefüllt. Das Gemisch wird auf die senkrechte Orientierung der Flüssigkristalle unter Verwendung eines Nicolprismas geprüft. Ähnlich werden eine Flüssigkristallzusammensetzung, die durch Zugabe eines üblichen Zusatzstoffs (Tetrabutylammoniumsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure) zu dem Flüssigkristallgemisch hergestellt wurde, und eine Flüssigkristallzusammensetzung, die durch Zugabe zu dem Flüssigkristallgemisch verschiedener erfindungsgemässer Zusatzstoffe in unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt wurden, geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII aufgeführt.

Tabelle VIII

Zusatzstoff	Zugegebene Menge (Gew.-%)			
	0,1	0,5	1,0	2,0
3,5-Dinitrobenzoat von Tetrabutylammonium	//	//	//	//
3,5-Dinitrobenzoat von n-Dodecylamin	//	⊥	⊥	⊥
Propionat von n-Dodecylamin	//	⊥	⊥	⊥
Hexanoat von n-Dodecylamin	//	⊥	⊥	⊥
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-octylamin	//	//	⊥	⊥
3,5-Dinitrobenzoat von n-Hexadecylamin	⊥	⊥	⊥	⊥
3,5-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	//	⊥	⊥	⊥
2,4-Dinitrobenzoat von N-Methyl-N-benzyl-n-dodecylamin	//	//	⊥	⊥
3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	⊥	⊥	⊥	⊥
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	⊥	⊥	⊥	⊥
3,4-Dimethoxybenzoat von N,N-Dimethyl-n-dodecylamin	//	⊥	⊥	⊥
p-Brombenzoat von	⊥	⊥	⊥	⊥

20 N,N-Dimethyl-n-dodecylamin

3,5-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	⊥	⊥	⊥	⊥
2,4-Dinitrobenzoat von N,N-Dimethyl-n-hexadecylamin	⊥	⊥	⊥	⊥

25 Aus Tabelle VI geht hervor, dass die Flüssigkristallzusammensetzungen, die durch Zugabe der erfindungsgemässen Zusatzstoffe zu dem Flüssigkristallgemisch, wie in Tabelle V gezeigt, hergestellt werden, wesentlich verbesserte Eigenschaften hinsichtlich des Stromwerts, der Durchlässigkeit, der Ansprechgeschwindigkeit und der Schwellenspannung, verglichen mit solchen, die keinen dieser Zusatzstoffe enthalten oder die bekannte Zusatzstoffe enthalten.

30 Aus der Tabelle VII und Fig. 1 geht weiterhin hervor, dass die erfindungsgemässen Zusatzstoffe bei ihrer Verwendung eine niedrigere Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit als Tetrabutylammoniumsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure, das in der Vergangenheit verwendet wurde, ergeben.

40 Genauer gesagt, bezogen auf die Gleichung, mit der die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit definiert wird, d.h. $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$, ist der Wert ΔE , der 0,6 eV bei der bekannten Zusammensetzung beträgt, auf 0,32 bis 0,42 eV verkleinerbar, wenn die erfindungsgemässen Zusatzstoffe verwendet werden.

45 Aus Tabelle VII geht hervor, dass das Verhältnis der Zunahme im Strom (das Verhältnis von Strom bei 40 °C zu Strom bei 0 °C), das bei den erfindungsgemässen Zusammensetzungen beobachtet wird, so niedrig ist wie etwa 1/4,8 bis etwa 1/2,5, bezogen auf die bekannte Zusammensetzung.

Die geringe Temperaturabhängigkeit der Stromwerte ergibt den Vorteil, dass die Flüssigkristallanzeigevorrichtungen mit geringem Energieverbrauch betrieben werden können.

Wenn z.B. der Stromwert bei der niedrigsten Erregungstemperatur von 0 °C auf 5,0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ eingestellt wird (25 V, 60 Hz, Zelldicke 20 μm), beträgt der Stromwert in einem hohen Temperaturbereich über 0 °C, z.B. bei 40 °C, 131,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (25 V, 60 Hz, Zelldicke 20 μm) bei der bekannten Zusammensetzung, und 27,5 bis 58,3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (25 V, 60 Hz, Zelldicke 20 μm) bei den erfindungsgemässen Zusammensetzungen.

55 Aus Tabelle VIII geht weiterhin hervor, dass die erfindungsgemässen Zusatzstoffe im Gegensatz zu dem Tetrabutylammoniumsalz von 3,5-Dinitrobenzoesäure, einem bekannten Zusatzstoff, die langen Achsen der Flüssigkristallmoleküle einheitlich senkrecht zu den Grundplattenoberflächen orientieren.

Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe, die eine senkrechte Orientierung ergeben, sind von Vorteil, da die Flüssigkristallmoleküle einheitlich und regelmässig orientiert werden können.

nen, ohne dass es erforderlich ist, ein Orientierungsmittel auf die Grundplattenoberflächen aufzubringen oder ein zusätzliches Orientierungsmittel in die Flüssigkristallzusammensetzung einzuarbeiten.

Erfindungsgemäss erhält man somit eine verbesserte Ansprechgeschwindigkeit, verringerte Temperaturabhängig-

keit des Stromwertes und eine verbesserte Trübung bei Anlegen einer Spannung. Die erfindungsgemässen Zusatzstoffe sind als Ionenzustandsmittel bzw. Ionenzustandserzeugungsmittel wirksam, da sie eine senkrechte Orientierung der Flüssigkristallmoleküle sicherstellen.

