



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENT

(19) **DD** (11) **242 626 A1**

4(51) **C 09 K 19/02**
C 09 K 19/20

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 282 705 8 (22) 11.11.85 (44) 04.02.87

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD
(72) Demus, Dietrich, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Pelzl, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Wedler, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54) **Anisotropes festes optisches Medium**

(57) Die Erfindung betrifft ein anisotropes festes optisches Medium, das zur Herstellung optischer Bauteile, z. B. Kompensatoren, Prismen oder Platten mit optischer Drehung dienen kann. Ziel der Erfindung sind optische Medien für Mikroskope, optische Meßgeräte und Einrichtungen zur Lichtübertragung hoher Beständigkeit, die leicht und billig herstellbar sind. Es wurde gefunden, daß nematische flüssige Kristalle im Glaszustand hervorragend zur Herstellung anisotroper optischer Medien geeignet sind. Die nematischen flüssigen Kristalle werden oberhalb der Glasktemperatur im elektrischen und/oder magnetischen Feld oder durch die Wirkung der angrenzenden Wände orientiert und danach durch Abkühlen in den Glaszustand überführt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Anisotropes festes optisches Medium, **gekennzeichnet dadurch**, daß nematische flüssige Kristalle im Glaszustand eingesetzt werden.
2. Anisotropes festes optisches Medium nach Punkt 1., **gekennzeichnet dadurch**, daß die nematischen flüssigen Kristalle oberhalb der Glastemperatur im elektrischen und/oder magnetischen Feld oder durch Wandwirkung orientiert und danach durch Abkühlen in den Glaszustand überführt werden.
3. Anisotropes optisches Medium nach Punkt 1. und 2., **gekennzeichnet dadurch**, daß die Herstellung in einem Gefäß oder zwischen Scheiben oder Folien erfolgt, die nach Unterschreiten der Glastemperatur des nematischen Mediums in einem Lösungsmittel, in welchem die glasartige nematische Substanz unlöslich ist, weggelöst werden.
4. Anisotropes optisches Medium nach Punkt 1.–3., **gekennzeichnet dadurch**, daß die Orientierung homogen mit liegender oder aufgerichteter Orientierung des Flüssigkristalls erfolgt.
5. Anisotropes optisches Medium nach Punkt 1.–3., **gekennzeichnet dadurch**, daß eine verdrillte Orientierung des Flüssigkristalls erfolgt.
6. Anisotropes optisches Medium nach Punkt 1.–5., **gekennzeichnet dadurch**, daß nematische flüssige Kristalle eingesetzt werden, die oberhalb Zimmertemperatur in die Glasphase übergehen und bei höheren Temperaturen ihren Klärpunkt besitzen.
7. Anisotropes optisches Medium nach Punkt 1.–6., **gekennzeichnet dadurch**, daß 3,3'-Sulfonyl-di-(4-acyloxybenzoesäureester) sowie 4-[4-(4-Methoxybenzylidenamino)-naphthyl-(1)-azo]-benzoesäure-äthylester eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein anisotropes festes optisches Medium, das zur Herstellung optischer Bauteile, z. B. Kompensatoren, Prismen oder Platten mit optischer Drehung, dienen kann.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Als anisotrope feste optische Medien dienen im allgemeinen kristallin-feste Einkristalle, die als Einkristalle in der Natur gefunden werden oder überwiegend durch Einkristallzüchtung hergestellt werden (s. Optische Kristalle in: Brockhaus ABC der Optik, Leipzig 1961; K. Th. Wilke, Kristallzüchtung, Berlin 1973).

Die natürlichen Einkristalle sind relativ selten, meist klein und nicht optisch rein; die künstliche Einkristallzüchtung ist recht aufwendig und ergibt dadurch relativ teureres Material.

Bemühungen, Polymere mit anisotropen Eigenschaften anstelle kristallin-fester Einkristalle zu verwenden, beschränken sich auf dünne Folien, bei denen eine gewisse Anisotropie durch Strecken des Materials erzeugt wird. Die Anisotropie ist gering und nur schwierig optisch einheitlich zu erhalten (W. Hanle, H. Scherer, Z. Naturforsch. **6a**, 437 [1951]; W. Holzmüller, K. Altenburg: Physik der Kunststoffe, Berlin 1961).

Es wurde bereits vorgeschlagen, flüssige Kristalle im nematischen Zustand zur Herstellung von Kompensatoren zu benutzen (DD WP 107 989).

Die flüssigen Kristalle müssen zwischen festen Scheiben aus Glas oder anderen transparenten Medien gehalten werden, besitzen geringe mechanische Stabilität und eine relativ starke Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind optische Medien für Mikroskope, optische Meßgeräte und Einrichtungen zur Lichtübertragung hoher Beständigkeit, die leicht und billig herstellbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung sind anisotrope feste optische Medien, die eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften sowie gute mechanische Stabilität besitzen.

Es wurde gefunden, daß nematische flüssige Kristalle im Glaszustand hervorragend zur Herstellung anisotroper optischer Medien geeignet sind. Die nematischen flüssigen Kristalle werden oberhalb der Glastemperatur im elektrischen und/oder magnetischen Feld oder durch die Wirkung der angrenzenden Wände orientiert und danach durch Abkühlen in den Glaszustand überführt. Entweder verbleiben die bei der Orientierung der nematischen Phase erforderlichen begrenzenden Scheiben aus Glas oder anderen transparenten Medien auch nach Überführung in dem Glaszustand, oder es werden zur Begrenzung Materialien eingesetzt, die in einem Lösungsmittel, in welchem die Glasphase unlöslich ist, weggelöst werden können. Besitzen die begrenzenden Wände eine bestimmte Form, so können unmittelbar Linsen, Prismen oder andere Körper aus den nematischen glasartigen Phasen hergestellt werden.

Für die erfindungsgemäße Lösung sind nematische Flüssigkristalle geeignet, deren Glastemperatur oberhalb der Zimmertemperatur liegt und bei noch höheren Temperaturen ihren Klärpunkt haben. Dies ist z. B. der Fall bei Substanzen der Klasse der 3,3'-Sulfonyl-di-(4-acyloxybenzoesäureester) sowie der 4-[4-(4-Subst.-benzylidenamino)-naphthyl-(1)-azo]-benzoesäure-äthylester.

Die optischen Bauteile aus den glasartigen nematischen Phasen besitzen gute mechanische Stabilität und nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften. Sie können auch als große Stücke zu einem relativ niedrigen Preis hergestellt werden.

Die optischen Bauteile können einerseits homogen hergestellt werden, indem die nematische Phase oberhalb des Glaszustandes homogen orientiert wird; andererseits sind inhomogene optische Bauteile erhältlich durch inhomogene Orientierung, z. B. verdrehte Orientierung, bei welcher die Bauteile die Fähigkeit zur Drehung der Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes erhalten.

Glasartige nematische flüssige Kristalle sind bereits bekannt (H. Kelker, R. Hatz: Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980; N. Kirov, M. P. Fontana, N. Afanassieva: Mol. Cryst. Liq. Cryst. **89**, 193 [1982]); jedoch liegen die Glastemperaturen weit unter 0°C; ein typischer Wert ist -65°C, gültig für N-(o-hydroxy-p-methoxy-benzylidene)-p-butylanilin (M. Sorai, S. Saki: Bull. Chem. Soc. Jap. **44**, 2887 [1971]; G. P. Johari: Phil. Magaz. B **46**, 549 [1982]). Die bekannten glasartigen nematischen Zustände sind demnach bei Zimmertemperatur oder höheren Temperaturen nicht beständig und für den vorgeschlagenen Zweck völlig ungeeignet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine nematische Substanz, die bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur in die Glasphase übergeht, wird zwischen zwei Scheiben, die durch Abstandhalter in einem definierten Abstand gehalten werden, im nematischen Zustand oberhalb der Glastemperatur eingefüllt. Durch Anlegen eines Magnetfeldes einer Stärke von mindestens etwa 0,2 Tesla wird die nematische Substanz homogen so orientiert, daß je nach Richtung des Magnetfeldes der nematische Direktor parallel oder senkrecht zu den begrenzenden Scheiben orientiert wird, was einem Schnitt durch das nematische optisch einachsige Medium senkrecht bzw. parallel zur optischen Achse entspricht. Durch Schräglage des Magnetfeldes relativ zu den Scheiben können auch alle dazwischen liegenden Orientierungen erreicht werden. Der orientierte nematische Flüssigkristall wird jetzt durch Abkühlen in den Glaszustand überführt, wobei die Orientierung des nematischen Flüssigkristalls unverändert beibehalten wird. Infolge der glasartigen Konsistenz des nematischen Flüssigkristalls werden jedoch die mechanischen Eigenschaften recht stabil, die Deformierbarkeit ist gering, und infolge des konstanten Ordnungsgrades der nematischen Phase ist die Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften wie optische Brechungsindices, Doppelbrechung und Dispersion gering.

Die Scheiben, die zur Herstellung des Bauteils verwendet werden, können aus Glas, Quarz, festen Kristallen, Polymerfolien oder anderen Materialien bestehen, die je nach gewünschter Durchstrahlungsrichtung transparent oder nicht transparent sein müssen.

Beispiel 2

Die Orientierung des nematischen flüssigen Kristalls oberhalb der Glastemperatur erfolgt durch elektrische Felder. Dazu werden die Scheiben der Anordnung in Beispiel 1 auf der Innenseite mit einer elektrisch leitfähigen Schicht, z. B. Zinndioxid, belegt und durch Anlegen eines elektrischen Feldes, vorzugsweise Wechselfeldes, einer Spannung oberhalb der Schwellspannung des nematischen Flüssigkristalls, eine homogene Orientierung erzeugt. Besitzt der nematische flüssige Kristall eine positive dielektrische Anisotropie, so wird eine Orientierung der optischen Achse parallel zum elektrischen Feld erhalten, bei negativer dielektrischer Anisotropie eine dazu senkrechte Orientierung.

Durch gleichzeitiges Anlegen magnetischer und elektrischer Felder kann je nach relativer Orientierung der beiden Felder die Orientierungswirkung verstärkt oder abgeschwächt werden.

Beispiel 3

Die Orientierung des nematischen flüssigen Kristalls oberhalb der Glastemperatur wird nach an sich bekannten Verfahren (J. Cognard: Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. 1 [1982]) durch Wirkung der begrenzenden Scheiben vorgenommen. Dazu werden Scheiben benutzt, auf denen Schichten aus festen Substraten wie SiO in einem Winkel von 45 bis 80° schräg aufgedampft (E. Guyon, P. Pieranski, M. Boix: Lett. Appl. Eng. Sci. **1**, 19 [1973]) oder die homogen in einer bestimmten Richtung gerieben werden, oder deren Oberflächen mit langkettigen Alkoholen oder anderen organischen Stoffen vorbehandelt werden. Dabei orientiert sich der nematische Direktor parallel zur Oberfläche der Scheiben. Nach diesem Verfahren können homogene Schichten bis zu Schichtdicken von ca. 0,2 mm erzeugt werden.

Werden die Scheiben unter einem Winkel über 85° bedampft oder mit Lecithin, Carbonsäuren, Silanolen oder anderen speziellen Stoffen vorbehandelt, so können Schichten bis zu 0,2 mm Dicke hergestellt werden, deren Direktor einachsig aufgerichtet ist. Nach der entsprechenden Orientierung oberhalb der Glastemperatur werden die Präparate wie in Beispiel 1 durch Abkühlen in den Glaszustand gebracht.

Beispiel 4

Werden zur Herstellung des Präparates schräg bedampfte oder geriebene oder mit speziellen chemischen Stoffen belegte Scheiben verwendet, die den Direktor der nematischen Phase oberhalb der Glastemperatur parallel zum Substrat orientieren, und die Vorzugsrichtungen der beiden Scheiben aber um einen Winkel gegeneinander verdreht, so entsteht eine Schicht, welche die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes um genau den Winkel dreht, um welchen die Vorzugsrichtungen der beiden Scheiben gedreht sind. Nach Abkühlen des Präparates unter die Glastemperatur entsteht ein mechanisch stabiles Bauteil, welches unabhängig von der Temperatur und von der Dispersion die Polarisationssebene linear polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel dreht und auf Grund dieser Eigenschaft als optisches Bauteil zur Konstruktion optischer Geräte geeignet ist.

Beispiel 5

Sollen optische Bauteile hergestellt werden, die keine begrenzenden Wände oder Scheiben mehr enthalten, so werden zwecks Orientierung des nematischen Flüssigkristalls oberhalb der Glastemperatur nach Beispiel 1-4 nicht unlösliche Scheiben, sondern begrenzende Scheiben aus einem Material benutzt, das in einem Lösungsmittel, in welchem sich der Flüssigkristall

nicht löslich, löslich ist. Vorzugsweise werden dann wasserlösliche Materialien wie Polyvinylalkohol, NaCl, KBr eingesetzt. Die Abkühlung des orientierten Präparates unter die Glasktemperatur erfolgt wie in den vorigen Beispielen. Danach werden die den glasartigen Flüssigkristall begrenzenden Wände weggelöst.

Beispiel 6

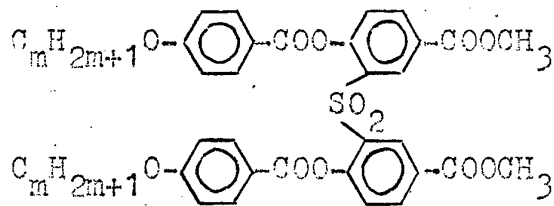
Optische Bauteile bestimmter Form wie Linsen, Prismen usw. können hergestellt werden, indem die begrenzenden Scheiben eine entsprechende Form besitzen, so daß die nematische Phase nach Orientierung im elektrischen und/oder magnetischen Feld oberhalb der Glasktemperatur sich der gewünschten Form anpaßt, die nach Abkühlen unter die Glasktemperatur beibehalten wird. Nach mechanischer Entfernung oder Auflösung der begrenzenden Scheiben wird dann ein optisches Bauteil der gewünschten Form erhalten.

Da sich die nematischen flüssigen Kristalle im Glaszustand auch mechanisch bearbeiten lassen (Sägen, Schneiden, Biegen, Bohren), sind Bauteile gewünschter Form auch durch mechanische Bearbeitung erhältlich.

Beispiel 7

Als nematisches Material für die in Beispiel 1-6 beschriebenen Verfahren kann jeder reine nematische Stoff oder jedes nematische Gemisch dienen, dessen Glasktemperatur oberhalb der Zimmertemperatur und unterhalb der Klärtemperatur liegt. Insbesondere hat sich nachfolgende Mischung als gut geeignet erwiesen:

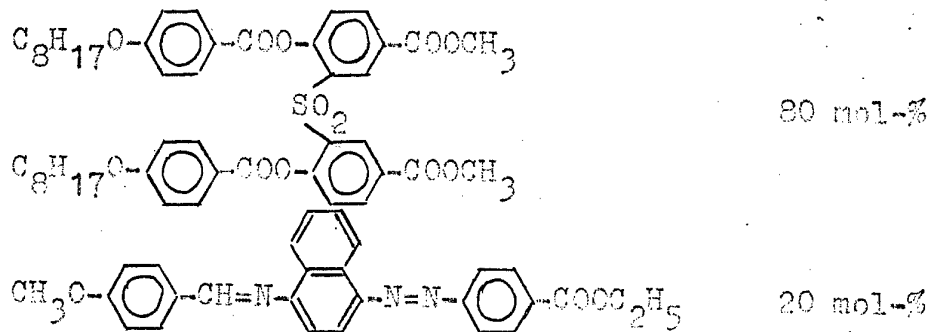
Die Substanzen der allgemeinen Formel



mit $m = 7, 8$ und 9 werden im Molverhältnis $1:1:1$ gemischt und ergeben eine Mischung mit Schmelzpunkt 121 bis 122°C , Klärpunkt 148°C . Wird die orientierte Substanz schnell abgeschreckt, z. B. auf einem Kühlblock mit der Temperatur 0 bis 5°C , so erhält man eine bei Zimmertemperatur stabile glasartige nematische Phase.

Beispiel 8

Anstelle der in Beispiel 7 angegebenen Mischung kann auch folgende Mischung benutzt werden:



Die Mischung schmilzt bis 125°C , Klärpunkt 158°C , unterhalb 60°C befindet sich die Mischung im Glaszustand. Die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ ist negativ, d. h. im elektrischen Feld ($20\text{ V}/50\text{ Hz}$ bei 100°C) orientiert sich die Substanz senkrecht zur Richtung des Feldes.