



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

207 308

Int.Cl.³

3(51)

C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 09 K/ 2326 360

(22) 18.08.81

(45) 22.02.84

(71) siehe (72)

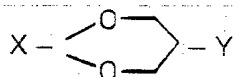
(72) DEMUS, DIETRICH, DOZ. DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; ZASCHKE, HORST, DOZ. DR. SC.;
DERESCH, SYLVIA, DIPL.-CHEM.; VORBRODT, HANS-MATTHIAS, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) BUERO F. NEUERERBEWEG. U. SCHUTZRECHTE DER MLU 4020 HALLE

(54) ANWENDUNG NEUER KRISTALLIN-FLUESSIGER NEMATISCHER SUBSTANZEN

(57) Die Erfindung betrifft die Anwendung kristallin-flüssiger nematischer Substanzen auf der Basis von neuen Derivaten des 1,3-Dioxans in optoelektronischen Bauelementen, die z. B. als Displays in elektronischen Uhren und Rechnern eingesetzt werden. Das Ziel der Erfindung sind nematische kristallin-flüssige Substanzen mit günstigen Eigenschaften hinsichtlich Schmelz- und Klärtemperatur, Stabilität gegenüber thermischer Belastung und elektrischen Feldern, niedriger Viskosität und geringer Schwellenspannung. Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 2,5-disubstituierte Cyclohexylderivate des 1,3-Dioxans der allgemeinen Formel



wobei $X = R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ und $Y = - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$

oder $X = R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ und $Y = - \text{C}_6\text{H}_4 - R^1$

oder $X = R^2$ und $Y = - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$

oder $X = R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ und $Y = - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$

oder $X = R^2 - \text{C}_6\text{H}_4 -$ und $Y = R^2$

$R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}$; CN ; NO_2 ; F ; Cl ; Br , $R^2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit $n = 1$ bis 9 bedeuten, geeignet sind für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen.

Anwendung neuer kristallin-flüssiger nematischer Substanzen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Anwendung kristallin-flüssiger nematischer Substanzen auf der Basis von neuen Derivaten des 1,3-
5 Dioxans in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation des auffallenden oder durchgehenden Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Bildern. Optoelektronische Bauelemente dieser Art können z.B. als Displays in elektronischen Uhren, Rechnern und Geräten eingesetzt werden.

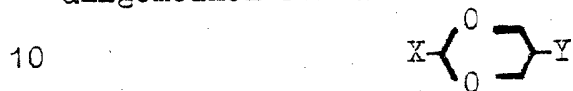
10 Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Literatur findet man bereits eine große Anzahl kristallin-flüssiger Verbindungen, die teilweise auch zur Verwendung in optoelektronischen displays vorgeschlagen wurden: - D.Demus, H.Demus und H.Zaschke: Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB
15 Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1974.- D.Demus in: "Nonemissive Electrooptic Displays", ed. by R.A.Kmetz u. F.K.von Willisen, Plenum Press New York-London 1976 p. 83-117. - V.V.Titov: Proceedings 3rd Liquid Crystal Conference of Socialistic Countries, Budapest 1979. - G.Weber, P.del Pino,
20 L.Pohl: Proceedings 10. Freiburger Arbeitstagung Flüssig-kristalle 1980.

Es gibt bisher keine reine Verbindung, welche allen geforderten Eigenschaften für Anwendungen in displays entspricht. Deshalb werden immer Gemische aus mehreren kristallin-flüssigen Sub-
25 stanzen benutzt. Die Anforderungen an die Eigenschaften der Gemische (Schmelz- und Klärpunkt, Betriebstemperaturbereich,

Schwellenspannung, Zeitverhalten, Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften) werden immer höher, und ferner werden für neue Anwendungsbereiche neuartige Gemische benötigt. Deshalb besteht eine ständige Suche nach neuen kristallin-flüssigen Verbindungen, die als Träger spezieller Eigenschaften in der Lage sind, die Gemische zu modifizieren und bestimmte Eigenschaften zu bewirken.

Es wurde bereits vorgeschlagen Derivate des 1,3 Dioxans der allgemeinen Formel



wobei $\text{X} = \text{R}^1$  und $\text{Y} = \text{R}^2$
 oder $\text{X} = \text{R}^4$ und $\text{Y} = \text{R}^3$ 
 oder $\text{X} = \text{R}^1$  und $\text{Y} = \text{R}^3$  bedeuten,

in optoelektronischen Bauelementen einzusetzen (DD-WP 139 867).

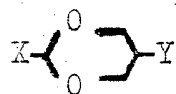
15 Ein erheblicher Teil der Verbindungen mit zwei Sechsringen ist nur monotrop kristallin-flüssig, während die Verbindungen mit drei Sechsringen eine verhältnismäßig geringe Löslichkeit besitzen.

Ziel der Erfindung

20 Das Ziel der Erfindung sind nematische kristallin-flüssige Substanzen mit günstigen Eigenschaften hinsichtlich Schmelz- und Klärtemperatur, Stabilität gegenüber thermischer Belastung und elektrischen Feldern, niedriger Viskosität und geringer Schwellenspannung.

25 Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde gefunden, daß kristallin-flüssige 2,5-disubstituierte Cyclohexylderivate des 1,3 Dioxans der allgemeinen Formel:



wobei $\text{X} = \text{R}^1$  und $\text{Y} =$  R^2
 30 oder $\text{X} = \text{R}^2$  und $\text{Y} =$  R^1

oder $K = R^2$ und $Y = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R^2$

oder $K = R^2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ und $Y = \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R^2$

oder $K = R^2 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---}$ und $Y = R^2$

$R^1 = C_nH_{2n+1}; C_nH_{2n+1}O; C_nH_{2n+1}COO; NO_2; F; Cl; Br; CN$

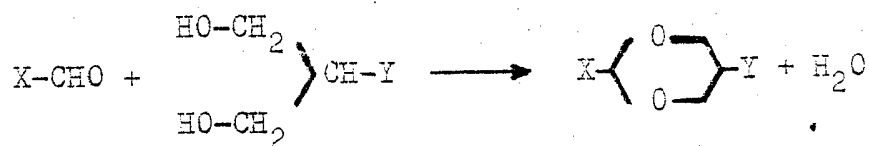
5 $R^2 = C_nH_{2n+1}$

mit $n = 1$ bis 9 bedeuten,

geeignet sind für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen.

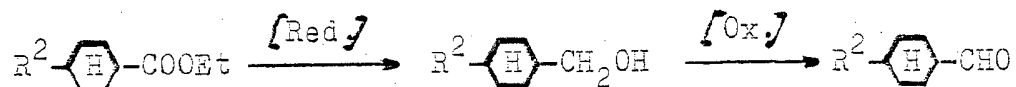
Die 2,5-disubstituierten Cyclohexylderivate des 1,3-Dioxans
10 besitzen breite kristallin-flüssige Existenzgebiete mit teilweise niedrigen Schmelztemperaturen und insbesondere hohen Klärtemperaturen (Tab. 1-3). Sie sind stabil gegen Wärme, Bestrahlung mit sichtbarem und ultraviolettem Licht und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Im Vergleich zu den analogen
15 Phenylderivaten des 1,3 Dioxans besitzen sie geringe Viskositäten, was niedrige Schaltzeiten in elektrooptischen Bauelementen bewirkt und damit besonders vorteilhaft ist. Die Substanzen werden besonders vorteilhaft verwendet in Gemischen untereinander sowie in Gemischen mit den in DD-WP 139 852
20 (1973) genannten 1,3-Dioxanen oder anderen kristallin-flüssigen und nicht kristallin-flüssigen Substanzen.

Die Substanzen sind nach bekannten Vorschriften - [H.Zaschke, H.M.Vorbrodt, D.Demus, W.Weißflog: DD-WP 139 852 (1978); H.M. Vorbrodt, S.Deresch, H.Kresse, A.Wiegeleben, D.Demus, H.Zasch-
25 ke: J.prakt.Chem. im Druck]- durch Reaktion von Alkanalen, substituierten Benzaldehyden, substituierten Cyclohexancarbaldehyden mit 2-[4-subst.-phenyl]-propan-1,3-diolen oder 2-[4-subst.-cyclohexyl]-propan-1,3-diolen in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart eines sauren Katalysators nach dem all-
30 gemeinen Schema herstellbar:

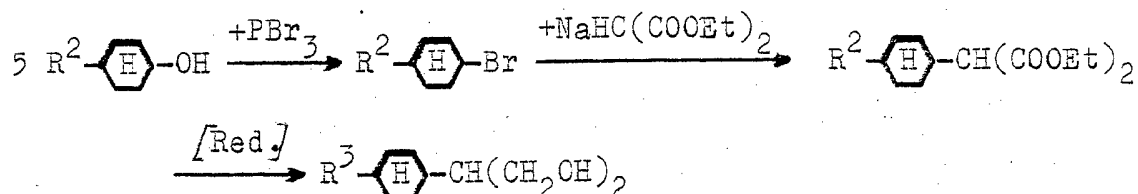


Die zur Synthese benötigten substituierten Cyclohexancarbal-

dehyde wurden über folgende Reaktionsstufen hergestellt:



Die Darstellung der 2-[4-subst.-cyclohexyl]-propan-1,3-diole gelang nach folgendem Reaktionsschema:



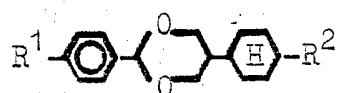
Nach dieser Variante können mit Erfolg cis-Cyclohexanole bzw. cis-trans-Gemische mit hohem cis-Anteil eingesetzt werden und ergeben im Verlauf der Reaktion in guten Ausbeuten mit dem
10 trans-Isomeren angereicherte 2-[4-subst.-cyclohexyl]-propan-1,3-diole.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Beispiele für die entsprechend der Erfindung zu verwendenden
15 Substanzen sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt. In den Tabellen bedeuten: K = kristallin-fest, S = smektische Phase, N = nematische Phase, I = isotrop-flüssig.

Tabelle 1



Verb.	R ¹	R ²	K	S	N	I
20 1a	CN	C ₂ H ₅	. 118	-	. 206	.
1b	CN	C ₅ H ₁₁	. 84	-	. 220	.
1c	CN	C ₆ H ₁₃	. 95	-	. 214	.
1d	NO ₂	C ₆ H ₁₃	. 93	. 123	. 193	.
1e	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	. .	. 162	-	.
25 1f	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅	. 96	. 166	. 184	.
1g	C ₅ H ₁₁ O	C ₂ H ₅	. .	. 172	. 173	.
1h	C ₅ H ₁₁ O	C ₆ H ₁₃	. 45	. 203	-	.

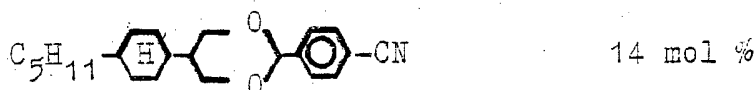
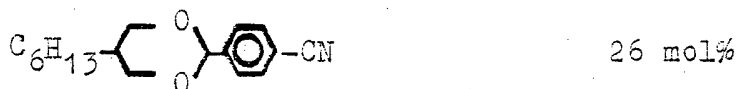
$$C_nH_{2n+1} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} R$$

Verb.	n	R	K	S _B	I
2a	6	C ₆ H ₁₃	• 34,7	• 109	•
2b	6	C ₂ H ₅	• 25	• 89	•

$$R^1 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - R^2$$

Verb.	R ¹	R ²	K	S	I
3a	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃	• 55	• 229	•
3b	C ₆ H ₁₃	C ₂ H ₅	• 25	• 194	•

10 Die erfindungsgemäßen Substanzen werden vorteilhaft in elektro-
optischen Zellen der folgenden Bauart angewendet:
Die Flüssigkristallschicht befindet sich zwischen 2 Glasplat-
ten mit innen aufgebrauchten transparenten Elektroden (vorzugs-
weise aus SnO_2 bestehend), die mit Hilfe von Abstandshaltern
15 auf einen konstanten Abstand von $5-30\text{ }\mu\text{m}$ gebracht werden. Durch
Vorbehandlung (Schrägbedampfung oder Reiben in definierter
Richtung) werden die Elektroden zuvor definiert anisotrop ge-
macht und die Vorzugsrichtung um 90° gegeneinander verdreht.
Befindet sich die Anordnung zwischen gekreuzten Polarisatoren,
20 so läßt sie Licht hindurch. Nach Anlegen eines elektrischen
Feldes oberhalb der Schwellenspannung U_0 wird die Zelle licht-
undurchlässig. In diese Zelle vom Typ der Drehzelle nach
Schadt/Helfrich wird folgende Mischung mit positiver dielektri-
scher Anisotropie eingefüllt:



Eigenschaften des Gemisches bei 20 °C:

Schwellenspannung $U_0 = 0,8 \text{ V/500 Hz}$

Schichtdicke $d = 14,5 \mu\text{m}$

Schaltzeiten bei $U = 1,6 \text{ V}$:

5 $t_{E50\%} = 1490 \text{ ms}$

$t_{A50\%} = 170 \text{ ms}$

Umwandlungstemperaturen des nematischen eutektischen Gemisches:

Schmelzen: 18-19 °C; Klären: 73-76 °C

Das Gemisch ist stark unterkühlbar; beim Lagern auf dem Kühl-
10 tisch bei -20 °C kristallisiert das Gemisch erst nach ca 2
Stunden aus.

Beispiel 3

Die erfindungsgemäßen Substanzen besitzen überraschend geringe
Schmelzenthalpien:

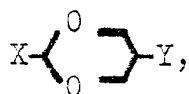
15 Verbindung 1f: $H_S = 17,5 \text{ kJ/mol}$

2a: $H_S = 26 \text{ kJ/mol}$

Geringe Schmelzenthalpien verursachen besonders starke De-
pression der Schmelzpunkte von Gemischen, was für die prak-
tische Anwendung bei niedrigen Temperaturen von großer Bedeu-
20 tung ist.

Erfindungsanspruch

1. Anwendung kristallin-flüssiger nematischer Substanzen auf der Basis von neuen Derivaten des 1,3-Dioxans in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation des auffallenden oder durchgehenden Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen oder Bildern, gekennzeichnet dadurch daß
5 2,5-disubstituierte Cyclohexylderivate des 1,3-Dioxans der allgemeinen Formel



- 10 wobei $X = R^1-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $Y = -\text{C}_6\text{H}_4-R^2$
oder $X = R^2-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $Y = -\text{C}_6\text{H}_4-R^1$
oder $X = R^2$ und $Y = -\text{C}_6\text{H}_4-R^2$
oder $X = R^2-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $Y = -\text{C}_6\text{H}_4-R^2$
oder $X = R^2-\text{C}_6\text{H}_4-$ und $Y = R^2$

- 15 $R^1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}; \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}; \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}; \text{CN}; \text{NO}_2; \text{F}; \text{Cl};$
 Br
 $R^2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

mit $n = 1$ bis 9 bedeuten,
eingesetzt werden.