



Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 604

Int.Cl.³

3(51) C 09 K 3/34

C 07 C121/75

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP C 09 K/ 2330 172
(31) 122,681/80

(22) 03.09.81
(32) 04.09.80

(44) 27.07.83
(33) JP

(71) siehe (73)
(72) INUKAI, TAKASHI;SATO, HIDEO;INOUE, HIROMICHI;FUKUI, MASAHIRO;JP;
(73) CHISSO CORP;OSAKA, JP
(74) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN , 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) NEMATISCHES FLÜSSIGKRISTALLMATERIAL

(57) Die Erfindung betrifft nematische Flüssigkristallmaterialien, die als aktiven Bestandteil 4'-(β -Alkyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl der allgemeinen Formel, worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthalten. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung einer neuen Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie und überlegenen Eigenschaften für die praktische Verwendung. Formel

233017 2

-1-

Berlin, den 16.3.1982

AP C 07 C/233 017/2

59 753/12

Nematisches Flüssigkristallmaterial

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Flüssigkristallsubstanzen mit positiver dielektrischer Anisotropie. Es ist gut bekannt, daß Flüssigkristallmaterialien mit positiver dielektrischer Anisotropie für sogenannte "verdrehte" nematische Zellen verwendet werden, in denen nematische Flüssigkristalle mit verdrehter Flüssigkristallanordnung verwendet werden. Hierbei werden die optischen und dielektrischen Anisotropien ausgenutzt. Oder sie werden für Farbanzeigeelemente eingesetzt, bei denen die Gast-Wirt-Wirkung ausgenutzt wird.

Charakteristik der bekannten Lösungen

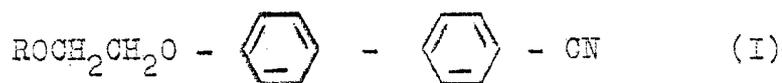
Es ist bis jetzt noch keine Flüssigkristallsubstanz bekannt, die selbst als einzige Flüssigkristallverbindung die verschiedenen Eigenschaften besitzt, die den Flüssigkristalltemperaturbereich, die Schwellenspannung, die Ansprechgeschwindigkeit und die Stabilität, die Flüssigkristallmaterialien, die für die oben erwähnten praktischen Zwecke verwendet werden, aufweisen müssen. Es ist daher üblich, eine Vielzahl von Flüssigkristallverbindungen zu vermischen oder ein Gemisch aus ihnen mit Nicht-Flüssigkristallverbindungen zu verwenden, um Flüssigkristallzusammensetzungen zu erhalten, die für praktische Zwecke verwendet werden können.

Ziel der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt das Ziel zugrunde, neue Flüssigkristallverbindungen zur Verfügung zu stellen, die als Komponente für eine Flüssigkristallzusammensetzung mit positiver dielektrischer Anisotropie und überlegenen Eigenschaften für die praktische Verwendung bei den oben erwähnten Zwecken geeignet ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft Flüssigkristallmaterialien der allgemeinen Formel:



worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch die Formel I dargestellt werden, besitzen eine große dielektrische Anisotropie. Es ist deshalb möglich, sie mit einer Flüssigkristallverbindung mit negativer dielektrischer Anisotropie zu vermischen, so daß man eine Flüssigkristallzusammensetzung

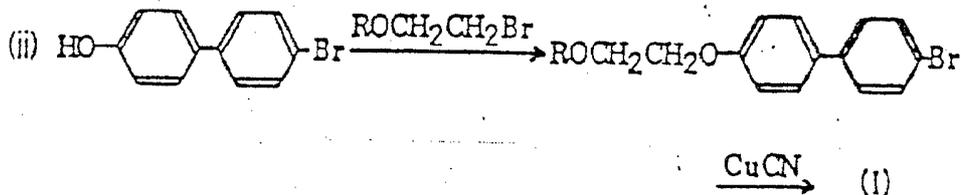
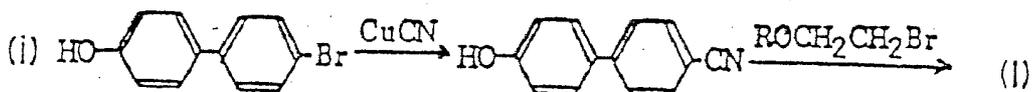
erhält, die eine positive dielektrische Anisotropie aufweist. Es ist weiterhin möglich, sie zu einer Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie zuzugeben, so daß man eine Zusammensetzung erhält, die eine verringerte Schwellenspannung beim elektro-optischen Ansprechen aufweist.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch die Formel I dargestellt werden, können nach einem der beiden folgenden Verfahren hergestellt werden.

(i) 4'-Brom-4-hydroxybiphenyl wird mit Kupfer(I)-Cyanid unter Bildung von 4'-Cyano-4-hydroxybiphenyl (diese Verbindung ist bekannt) umgesetzt, welche dann mit einem β -Alkyloxyäthylbromid in Anwesenheit eines alkalischen Materials umgesetzt wird.

(ii) 4'-Brom-4-hydroxybiphenyl wird zuerst mit einem β -Alkyloxyäthylbromid in Anwesenheit eines alkalischen Materials unter Bildung von 4'-(β -Alkyloxyäthoxy)-4-brombiphenyl umgesetzt, welches dann mit Kupfer(I)-Cyanid umgesetzt wird.

Die obigen Reaktionen werden durch die folgende chemische Sequenz dargestellt:



Eines der charakteristischen Merkmale der Verbindungen der Formel I ist das, daß ihre dielektrisch konstanten Anisotropien $\Delta \epsilon$ und ϵ_{\perp} (eine dielektrische Konstante in verti-

kaler Richtung zu der optischen Achse) groß sind. Beispielsweise besitzt ein Gemisch, welches einen Teil einer Verbindung der Formel I, worin R CH_3 bedeutet, einen Teil einer Verbindung der Formel I, worin R C_2H_5 bedeutet, und zwei Teile 4'-Pentyl-4-cyanobiphenyl enthält, einen ϵ_{\parallel} -Wert (eine dielektrische Konstante in paralleler Richtung zur optischen Achse) von 23,0 und ϵ_{\perp} von 8,2 bei Raumtemperatur.

4'-Pentyl-4-cyanobiphenyl besitzt per se einen ϵ_{\parallel} -Wert von 17,9 und ϵ_{\perp} von 6,9, und daher berechnet sich die Differenz $\Delta\epsilon$ als 11,0.

Aus diesen Werten nimmt man an, daß die durchschnittlichen dielektrischen Konstanten der Verbindungen der Formel I, worin R CH_3 und C_2H_5 ist, ϵ_{\parallel} 2,8 und ϵ_{\perp} 9,5 ist, und daher wird angenommen, daß $\Delta\epsilon$ 18,5 beträgt. Zusätzlich zu dem großen Wert von $\Delta\epsilon$ ist bemerkenswert, daß der ϵ_{\perp} -Wert ebenfalls groß ist. Bei einem anderen Mischungssystem betragen die angenommenen Werte von ϵ_{\parallel} 31,3, von ϵ_{\perp} 8,1 und $\Delta\epsilon$ 23,2.

Andere Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind die, daß sie eine große Brechungsindex-Anisotropie Δn aufweisen. Ähnlich dem obigen Fall für $\Delta\epsilon$ besitzt ein Gemisch, welches einen Teil der Verbindung der Formel I, worin R CH_3 bedeutet, einen Teil der Verbindung der Formel I, worin R C_2H_5 bedeutet, und zwei Teile 4'-Pentylcyanobiphenyl enthält, einen n_e (Brechungsindex gegenüber üblichen Strahlen, NaD-Strahlen) von 1,746 und einen n_o (Brechungsindex gegenüber üblichen Strahlen, NaD-Strahlen) von 1,547, und daher beträgt der Unterschied Δn 0,199. Aus diesen Werten und n_e -, n_o - und Δn -Werten (d.h. 1,719, 1,535, bzw. 0,184) von 4'-Pentyl-4-cyanobiphenyl kann der Differenz- Δn -Wert der Verbindungen der Formel I als 0,21 oder mehr angenommen werden. Ähnlich beträgt für ein anderes Mischungssystem der angenommene Wert von Δn 0,24.

In der folgenden Tabelle I sind die jeweiligen Werte $\Delta \xi$ und Δn von typischen erfindungsgemäßen Verbindungen, die durch die Formel I dargestellt werden, und von Verbindungen, die ähnlich sind wie die erfindungsgemäßen, d.h. einige Beispiele von 4'-Alkyl-4-cyanobiphenyl und 4'-Alkyloxy-4-cyanobiphenyl, angegeben.

Tabelle I

Klassifizierung	4'-Substituenten	$\Delta\zeta^*$	Δn^*	Bemerkungen
Erfindungsge- mäße Verbindung	$C_2H_5OCH_2CH_2O$	18,0	$\gtrsim 0,21$	R bedeutet C_2H_5 in Formel I
	$C_3H_7OCH_2CH_2O$	18,0	$\gtrsim 0,21$	R bedeutet C_3H_7 in Formel I
Bekannte Verbindungen	n - C_5H_{11}	11,0	0,184	
	n - C_7H_{15}	10,7	0,160	
	n - $C_5H_{11}O$	12,0	0,193 (50°C)	
	n - $C_8H_{17}O$	10,0	0,195 (50°C)	

* sofern nicht anders angegeben, sind dies die Werte bei Raumtemperatur

Aus Tabelle I folgt, daß die Werte von $\Delta\xi$ und Δn der erfindungsgemäßen Verbindungen größer sind als die der bekannten Verbindungen.

Weiterhin besitzen die Verbindungen der Formel I einen relativ niedrigen Schmelzpunkt, ausgenommen diejenige, worin R CH_3 bedeutet, die einen etwas höheren Schmelzpunkt besitzt, und sie zeigen somit eine gute Verträglichkeit mit verschiedenen bekannten Flüssigkristallmaterialien und sind besonders für die Vermischung mit anderen Flüssigkristallmaterialien geeignet.

Die folgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung.

Ausführungsbeispiel 1

Herstellung von 4'-(β -Propyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl
(das oben unter (ii) erwähnte Verfahren)

70 g 4'-Brom-4-hydroxybiphenyl, 12 g Natriumhydroxid und 300 ml 95%iger Äthylalkohol werden in einen Kolben gegeben. Zu dem Gemisch gibt man unter Erhitzen am Rückfluß tropfenweise 50 g β -Propyloxyäthylbromid unter Rühren während 20 Minuten. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wird das Gemisch 5 Stunden am Rückfluß unter Rühren erhitzt. Etwa 150 ml Äthylalkohol werden abdestilliert. Nach dem Abkühlen werden 300 ml Wasser zu dem Rückstand zugegeben. Das abgetrennte Produkt wird an der Wasserstrahlpumpe abfiltriert und anschließend aus 95%igem Äthylalkohol umkristallisiert. Man erhält 46 g 4'-(β -Propyläthoxy)-4-brombiphenyl in Form farbloser Kristalle. Das Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 102 bis 103°C. 40 g (0,119 Mol) des Produkts werden zusammen mit 12,8 g (0,07 Mol) Kupfer(I)-Cyanid und 200 ml N-Methyl-2-pyrrolidon in einen Dreihalskolben gegeben. Das Gemisch wird erhitzt, und ein Teil des N-Methyl-2-pyrrolidon wird abdestilliert, bis die Temperatur 210°C erreicht. Es

wird unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet. Man erhitzt weitere 4 Stunden am Rückfluß; dabei destilliert etwa die Hälfte des N-Methyl-pyrrolidons ab. Nach dem Abkühlen werden 200 ml Toluol zu dem Rückstand zugegeben. Zu dem Gemisch gibt man eine wäßrige Lösung, die aus 24 g Eisen(II)-Chloridhexahydrat, 4 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und 160 ml Wasser hergestellt wurde. Das entstehende Gemisch wird bei etwa 65°C während einer Stunde gerührt. Die Reaktionslösung kann sich dann trennen. Die Toluolschicht wird nacheinander mit 6N-Chlorwasserstoffsäure, 2N-Natriumhydroxidlösung und Wasser gewaschen.

Das Toluol wird abdestilliert, und der Rückstand wird bei verringertem Druck destilliert. Man erhält eine Fraktion mit einem Siedepunkt von 213 bis 216°C/3 mmHg. Man erhält so 27,2 g 4'-(β -Propyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl als gewünschtes Produkt. Dieses Produkt ist noch mit einer geringen Menge an Verunreinigungen verunreinigt. Es wird deshalb in Toluol gelöst, und die Lösung wird durch eine Chromatographiesäule, die mit aktivem Aluminiumoxid geleitet, um sie zu entfärben. Nach der Entfernung des Toluols durch Destillation wird das Produkt zweimal aus Äthylalkohol umkristallisiert, und man erhält ein raffiniertes Produkt. Das raffinierte Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 34,0 bis 34,5°C und einen N-I-Punkt von 2,5°C (monotropisch). Die Elementaranalyse des Produkts entspricht den berechneten Werten für die angenommene Formel $C_{18}H_{19}O_2N$ wie folgt:

	<u>C</u>	<u>H</u>
gefunden:	76,4	6,9
berechnet:	76,84	6,81

Ausführungsbeispiel 2

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 1, ausgenommen, daß die gleiche Molmenge an β -Äthoxyäthylbromid anstelle von β -Pro-

pyloxyäthylbromid verwendet wurde, wird 4'-(β -Äthoxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl erhalten. Der Schmelzpunkt des Produkts beträgt 66°C . Es ist unmöglich, den N-I-Punkt des Produkts allein direkt zu messen. Man stellt jedoch fest, daß der N-I-Punkt $8,5^{\circ}\text{C}$ beträgt, extrapoliert aus dem N-I-Punkt des Gemisches mit 4'-Pentyl-4-cyanobiphenyl.

Der Schmelzpunkt des Zwischenprodukts, d.h. von 4'-(β -Äthoxyäthoxy)-4-brombiphenyl beträgt 109 bis 110°C .

Ausführungsbeispiel 3

Herstellung von 4'-(β -Methoxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl
(das oben unter (i) erwähnte Verfahren)

60 g 4'-Cyano-4-hydroxybiphenyl werden in 200 ml Äthylalkohol gelöst, und die Lösung wird erhitzt und gerührt. Zu der Lösung gibt man weiter 12,3 g Natriumhydroxid, 20 ml Wasser und 100 ml Äthylalkohol zu. Zu der Lösung gibt man allmählich 43 g β -Methoxyäthylbromid während 10 Minuten. Das Gemisch wird 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach der Entfernung von Äthylalkohol werden 200 ml Toluol und 200 ml Wasser langsam unter Rühren zugegeben. Die Lösung wird zur Entfernung von festen Materialien filtriert. Die Toluolschicht wird mit Wasser gewaschen, und danach wird das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird bei verringertem Druck destilliert; man erhält 45,3 g Destillat mit einem Siedepunkt von 198 bis $203^{\circ}\text{C}/3$ mmHg. Dieses Produkt ist das gewünschte 4'-(β -Methoxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl. Da das Produkt noch verunreinigt ist, wird das Produkt in Toluol gelöst, und die Lösung wird der Chromatographie an einer Säule mit aktivem Aluminiumoxid für die Entfärbung unterworfen. Das Produkt wird weiter zweimal aus Äthylalkohol umkristallisiert, und man erhält ein gereinigtes Produkt mit einem Schmelzpunkt von $88,5$ bis $89,2^{\circ}\text{C}$ und einem N-I-Punkt von $62,5^{\circ}\text{C}$ (monotropisch). Die Elementaranalyse des Produkts

entspricht gut den berechneten Werten für die angenommene Formel $C_{16}H_{15}O_2N$ wie folgt:

	<u>H</u>	<u>C</u>
gefunden (%):	75,6	6,0
berechnet (%):	75,87	5,97

Ausführungsbeispiele 4, 5, 6 und 7

Auf gleiche Weise wie in Beispiel 3, ausgenommen, daß β -Äthoxyäthylbromid, β -Butoxyäthylbromid, β -Pentyloxyäthylbromid oder β -Hexyloxyäthylbromid anstelle von β -Methoxyäthylbromid verwendet werden, erhält man 4'-(β -Äthoxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl (Beispiel 4: der Schmelzpunkt usw. sind gleich wie in Beispiel 2), 4'-(β -Butoxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl (Beispiel 5: der Schmelzpunkt beträgt von 15,3 bis 16,2 °C, und der N-I-Punkt beträgt -9°C (monotropisch)), 4'-(β -Pentyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl (Beispiel 6: der Schmelzpunkt beträgt 19,8 bis 20,3°C, und der N-I-Punkt beträgt -2,3°C (monotropisch)) bzw. 4'-(β -Hexyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl (Beispiel 7: der Schmelzpunkt (C-N-Punkt) beträgt 10,5 bis 11,0°C, und der N-I-Punkt beträgt 19°C).

Ausführungsbeispiel 8 (vgl. Beispiel 1)

4-Propylcyclohexylbenzonnitril (Merck Co. Produkt S-1103 PCH)	24 Teile
4-Pentylcyclohexylbenzonnitril (Merck Co. Produkt S-1114 PCH)	36 Teile
4-Heptylcyclohexylbenzonnitril (Merck Co. Produkt S-1115 PCH)	15 Teile
4'-(β -Propyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl (eine Verbindung der Formel I, worin R C_3H_7 bedeutet)	15 Teile

Eine Flüssigkristallzusammensetzung, die die obigen Komponenten enthält, besitzt einen Gefrierpunkt von -20°C oder niedriger, einen Klarpunkt von $46,7^{\circ}\text{C}$, ξ_{\parallel} von 16,5 und ξ_{\perp} von 5,4, und dementsprechend wird die Differenz $\Delta\xi$ mit 11,1 berechnet. Der Δn -Wert beträgt 0,14. In einer verdrehten nematischen Zelle (TN-Zelle), in der die Flüssigkristallzusammensetzung verwendet wird, beträgt die Schwellenspannung beim elektro-optischen Ansprechen 1,38 V, und die gesättigte Spannung beträgt 1,96 V. In der Vergleichszusammensetzung, die die erfindungsgemäße Verbindung der Formel I nicht enthält, d.h. eine Zusammensetzung, die die restlichen drei Komponenten enthält, beträgt die Schwellenspannung 1,53 V, die gesättigte Spannung beträgt 2,12 V, und Δn beträgt 0,12.

Ausführungsbeispiel 9 (vgl. Beispiel 2)

p-Cyanophenyl-p-äthylbenzoat	11 Teile
p-Butoxyphenyl-trans-4-propylcyclohexancarboxylat	15 Teile
p-Äthoxyphenyl-trans-4-butylcyclohexancarboxylat	15 Teile
p-Äthoxyphenyl-trans-4-propylcyclohexancarboxylat	10 Teile
p-Hexyloxyphenyl-trans-4-butylcyclohexancarboxylat	15 Teile
p-Methoxyphenyl-trans-4-pentylcyclohexancarboxylat	12 Teile
4'-Cyano-4-biphenyl-p-(trans-4-heptylcyclohexyl)-benzoat	5 Teile
4'-(β -Propyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl	17 Teile
(Verbindung der Formel I, worin R C_3H_7 bedeutet)	

Eine Flüssigkristallzusammensetzung, die die obigen Komponenten enthält, besitzt einen Gefrierpunkt von -20°C oder niedriger, einen Klarpunkt von $66,5^{\circ}\text{C}$, ξ_{\parallel} von 12,8 und ξ_{\perp} von 5,8, und dementsprechend wird die Differenz $\Delta\xi$ mit 7,0 berechnet. Der Δn -Wert beträgt 0,123. In einer TN-Zelle, in der die Flüssigkristallzusammensetzung hermetisch abge-

233017 2

- 12 -

geschlossen ist, beträgt die Schwellenspannung beim elektro-
optischen Ansprechen 1,63 V, die gesättigte Spannung be-
trägt 2,16 V, und die 50%-Ansprechspannung beträgt 1,84 V.
Die Schwellenspannung variiert in einem Verhältnis von
-6,3 mV/°C, entsprechend der Temperaturänderung.

16.3.1982

AP C 07 C/233 017/2

59 753/12

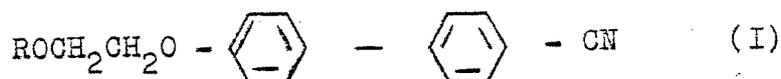
Erfindungsanspruch

1. Nematisches Flüssigkristallmaterial, gekennzeichnet dadurch, daß es neben allgemeinen Hilfs- und Trägersubstanzen als aktiven Bestandteil ein 4'-(β-Alkyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl der allgemeinen Formel:



worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, enthält.

2. Verwendung von 4'-(β-Alkyloxyäthoxy)-4-cyanobiphenyl der allgemeinen Formel:



worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, gekennzeichnet dadurch, daß es als wesentliche Komponente in einem Flüssigkristallgemisch für Anzeigezellen eingesetzt wird.