



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.²: C 09 K
G 02 F

3/34
1/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

616 956

⑳ Gesuchsnummer: 11151/76

㉑ Zusatz zu: 601 457

㉒ Anmeldungsdatum: 02.09.1976

㉓ Priorität(en): 03.09.1975 GB 36211/75

㉔ Patent erteilt: 30.04.1980

㉕ Patentschrift
veröffentlicht: 30.04.1980

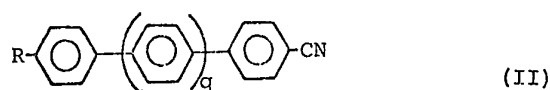
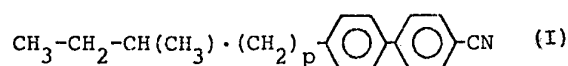
㉗ Inhaber:
The Secretary of State for Defence in Her
Britannic Majesty's Government of the United
Kingdom of Great Britain and Northern Ireland,
London SW1 (GB)

㉘ Erfinder:
George William Gray, Cottingham/Humberside
(GB)
Damien Gerard McDonnell, Hull/Humberside
(GB)

㉙ Vertreter:
Bovard & Cie., Bern

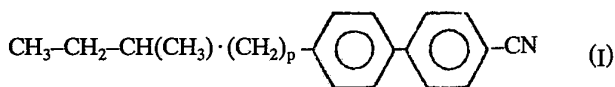
㉚ Flüssigkristallmaterial.

㉛ Das Flüssigkristallmaterial enthält mindestens eine Verbindung der Formel (I), worin p Null oder eine ganze Zahl von 1 - 5 bedeutet, und mindestens eine davon unterschiedliche Verbindung der Formel (II), worin R Alkyl oder Alkoxy und q Null oder 1 bedeuten. Das Material weist eine cholesterische Phase auf und eignet sich für die Verwendung in elektrooptischen Anzeigegeräten.

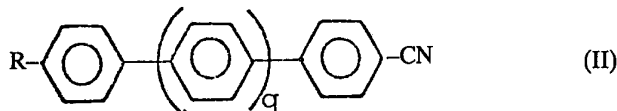


PATENTANSPRÜCHE

I. Flüssigkristallmaterial mit cholesterischer Phase, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Gemisch darstellt, das mindestens eine Verbindung der Formel



worin p Null oder eine ganze Zahl von 1–5 bedeutet, und mindestens eine unterschiedliche Verbindung der Formel

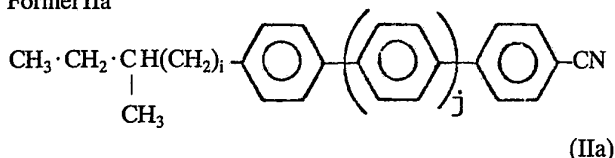


worin R Alkyl oder Alkoxy und q Null oder 1 bedeuten, enthält.

II. Verwendung von Materialien gemäss Patentanspruch I in elektrooptischen Anzeigegegeräten.

UNTERANSPRÜCHE

1. Material gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedliche Verbindung nach Formel II der Formel IIa



worin i Null oder eine ganze Zahl von 1–5 und j Null oder 1 bedeuten, entspricht.

2. Material gemäss Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel II (+)-4-(3'''-Methylpentyl)-4''-cyano-p-terphenyl oder (+)-4-(4'''-Methylhexyl)-4''-cyano-p-terphenyl ist.

3. Material gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel I bzw. II in racemischer Form enthält.

4. Material gemäss Patentanspruch I, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Cyanobi- oder -terphenylverbindung oder ein Gemisch davon enthält, die bzw. das bei Zimmertemperatur nematisch ist.

5. Verwendung gemäss Patentanspruch II, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phasenwechselgerät vorliegt, in welchem das Flüssigkristallmaterial unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zwischen einem sogenannt fokalkonischen cholesterischen, lichtstreuenden und einem transparenten nematischen Zustand veränderbar ist.

6. Verwendung gemäss Patentanspruch II oder Unteranspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Flüssigkristallmaterial zusammen mit einem pleochroitischen Farbstoff eingesetzt ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Flüssigkristallmaterialien und deren Verwendung für die Herstellung von elektro-optischen Anzeigegegeräten.

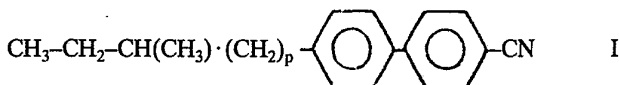
In der GB-PS 1 433 130 wird eine Gruppe von Verbindungen beschrieben, die Flüssigkristall-Eigenschaften oder -Nei-

gungen aufweisen und der Formel $\text{X---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\rangle\text{---}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{---}\rangle\text{---CN}$, worin

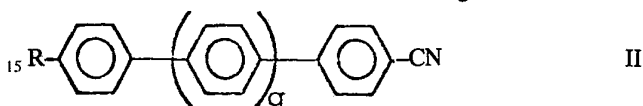
CN die Cyanogruppe und X eine endständige, beispielsweise eine Alkylgruppe, bedeuten, entsprechen. Glieder dieser Gruppe zeigen verbesserte Temperaturbereiche des nemati-

schen Flüssigkristallzustandes und auch verbesserte chemische und photochemische Stabilität und werden daher in grossem Umfang in Flüssigkristallgeräten eingesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Flüssigkristallmaterial mit cholesterischer Phase, das ein Gemisch darstellt, das mindestens eine Verbindung der Formel



worin p Null oder eine ganze Zahl von 1–5 bedeutet, und mindestens eine unterschiedliche Verbindung der Formel



worin R Alkyl oder Alkoxy und q Null oder 1 bedeuten, enthält.

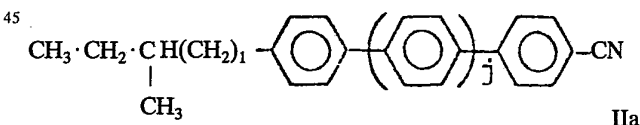
Die beschriebenen Verbindungen der Formel I werden im nachstehenden bezeichnet als «Verbindungen des definierten Bereichs».

Die beschriebenen Verbindungen der Formeln I und II sind cholesterogen und optisch aktiv, d.h. sie zeigen entweder allein oder im Gemisch mit einer oder mehreren Flüssigkristallverbindung(en) eine cholesterische Flüssigkristallphase, in welcher die Moleküle in der bekannten Schraubenlinienform angeordnet sind und die Polarisationssebene von polarisiertem Licht drehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des beschriebenen Flüssigkristallmaterials in einem elektro-optischen Anzeigegegerät, allein oder im Gemisch in Lösung, enthaltend zwei oder mehr weitere Verbindungen. Dies kann beispielsweise eines der wohlbekannten Phasenwechselgeräte sein, in welchem das Flüssigkristallmaterial unter Einwirkung eines elektrischen Feldes zwischen dem sogenannt fokalkonischen, cholesterischen Zustand, der Licht zerstreut, und einem transparenten, nematischen Zustand verändert wird.

Das Flüssigkristallmaterial kann ausserdem einen oder mehrere pleochroitische(n) Farbstoff(e) enthalten, wie in den Patentanmeldungen GB 25843/75 und 25859/75 beschrieben.

In einer Ausführungsform kann das erfindungsgemässe Material eine cholesterische Flüssigphase aufweisen, die aus einem Gemisch einer Verbindung des vorstehend definierten Bereichs und mindestens einer Verbindung der Formel



worin i Null oder eine ganze Zahl von 1–5 und j Null oder 1 bedeuten, besteht. Dieses Gemisch kann Thermochromismus aufweisen, d.h., dass die Steigung der Schraubenlinie der molekularen Anordnung so ist, dass für eine bestimmte Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich eine starke, temperaturabhängige, Bragg'sche Reflexion auftritt, so dass das Material eine Färbung aufweist, die in Abhängigkeit von der Temperatur des Materials variiert. Dieses Material kann somit in der Oberflächenthermographie eingesetzt werden, beispielsweise für den Nachweis von Brustkrebs.

Ein derartiges Gemisch kann somit für die Herstellung eines temperaturempfindlichen Anzeigegegerätes verwendet werden, in welchem die Auswirkung von Temperatureinflüssen auf die Steigung der schraubenförmigen molekularen Anordnung des Materials visuell sichtbar gemacht wird. Das Gerät kann beispielsweise als Thermometer eingesetzt werden.

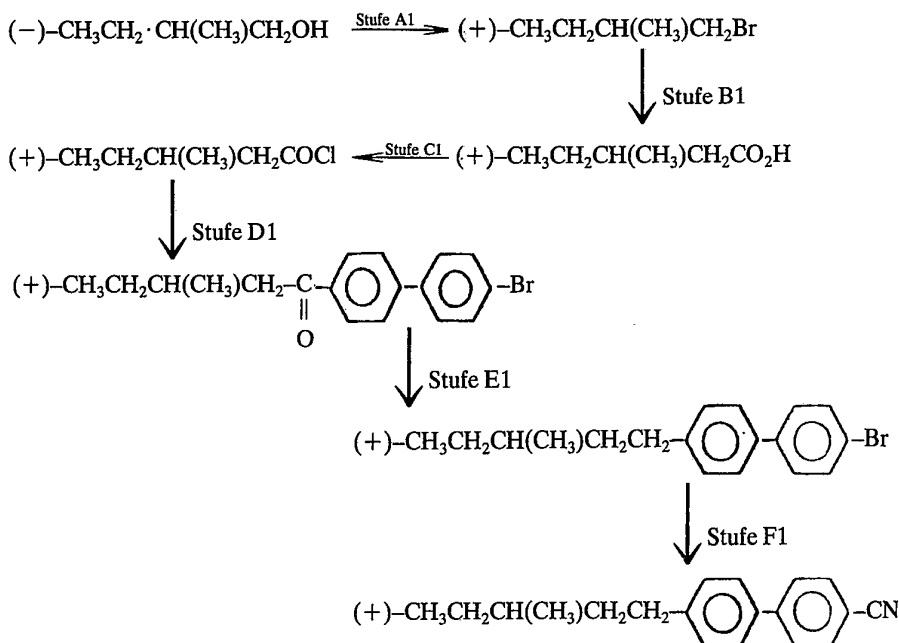
Im nachstehenden werden die folgenden Symbole verwendet, welche die angegebene Bedeutung haben:

- (+) = optisch aktives Material mit einem positiven optischen Drehungswinkel;
 (−) = optisch aktives Material mit einem negativen optischen Drehungswinkel;
 $(\alpha)_D^{20}$ = absolutes Mass für die Drehung (spezifische Drehung) eines optisch aktiven Materials, gelöst in Chloroform in einem Mengenanteil von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung.

Im nachstehenden wird die Herstellung von Verbindungen des vorstehend definierten Bereichs und einer damit mischbaren, optisch aktiven Terphenylverbindung beispielsweise beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung von (+)-4-(3''-Methylpentyl)-4'-cyanobiphenyl nach dem folgenden Reaktionsschema:



Stufe A1: Herstellung von (+)-2-Methylbutylbromid.

Einer Lösung von 0,34 Mol von im Handel erhältlichem (−)-2-Methylbutanol in 0,12 Mol wasserfreiem «Analar»-Pyridin wird unter Rühren tropfenweise 0,136 Mol Phosphortribromid zugesetzt und die Temperatur während der Zugabe durch Kühlen des Gemischs in einem Eisbad unterhalb 15° C gehalten. Die gebildete weisse Emulsion wird während 2 h bei Zimmertemperatur gerührt und danach das rohe Bromid unter vermindertem Druck von 300 mm Hg aus der Emulsion abdestilliert, bis das Gemisch orange wird und aufschäumt.

Das rohe Destillat wird in 100 ml Petroläther mit Siedebereich 40–60° C aufgenommen und gewaschen mit:

- 3 × 50 ml einer 5 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid;
- 3 × 50 ml Wasser;
- 3 × 50 ml 10 gew.-%iger Schwefelsäure;
- 100 ml Schwefelsäure konz.;
- 2 × 100 ml Wasser.

Die Lösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und danach das Lösungsmittel verdampft. Der Rückstand wird destilliert, und die bei 121° C siedende Fraktion wird gesammelt und zeigt eine Reinheit von 96,5%, ermittelt durch Gas/Flüssigkeits-Chromatographie und eine Drehung $(\alpha)_D^{20}$ von 3,9°.

Stufe B1: Herstellung von (+)-3-Methylpentansäure.

Unter wasserfreien Reaktionsbedingungen wird aus 0,38 Mol des in Stufe A1 erhaltenen (+)-2-Methylbutylbromids nach konventioneller Methode das Grignard-Reagens hergestellt. Das frisch hergestellte Reagens wird in ein Gemisch von 450 g verstossenen Trockeneis in Petroläther geschüttet und

das Gemisch bis zur Bildung einer Paste gerührt. Die Paste wird mit 240 ml einer 50 gew.-%igen wässrigen Salzsäurelösung angesäuert. Die kombinierten Ätherschicht und Ätherextrakte der wässrigen Schicht werden mit 3 × 60 ml einer 25 gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid extrahiert, die Extrakte mit Salzsäure konz. angesäuert und dann mit 4 × 100 ml Petroläther geschüttelt. Die Ätherextrakte werden mit 2 × 50 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird verdampft. Der Rückstand wird unter geringfügig vermindertem Druck von 450 mm Hg destilliert und die bei 136° C siedende Fraktion gesammelt, zeigt eine Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von 6,4°.

Stufe C1: Herstellung von (+)-3-Methylpentanoylchlorid.

Die aus Stufe B1 anfallende Säure wird unter Verwendung von Thionylchlorid nach einer Standardmethode zu deren Säurechlorid umgesetzt. Nach Entfernung des Überschusses Thionylchlorid wird das rückständige Säurechlorid ohne weitere Reinigung in der Stufe D1 verwendet.

Stufe D1: Herstellung von (+)-4-(3''-Methylpentanoyl)-4'-brombiphenyl.

Einer Mischung von 0,1 Mol wasserfreiem Aluminiumtrichlorid in 40 ml wasserfreiem Dichlormethan wird tropfenweise ein Gemisch von 0,086 Mol 4-Brombiphenyl und 0,1 Mol (+)-3-Methylpentanoylchlorid in 80 ml Dichlormethan zugesetzt und das Gemisch während 18 h gerührt. Danach wird das Gemisch in einen Becher, enthaltend 100 g Eis, 30 ml Wasser und 50 ml Salzsäure konz. gegossen und während 30 min gerührt. Die organische Schicht wird abgetrennt, mit 2 × 40 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet

und das Lösungsmittel verdampft. Das erhaltene Rohprodukt wird dann aus Äthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt von 97° C umkristallisiert.

Stufe E1: Herstellung von (+)-4-(3''-Methylpentyl)-4'-brombiphenyl.

Ein Gemisch von 0,063 Mol Lithium-aluminium-hydrid in 100 ml mittels Natrium getrocknetem Petroläther wird versetzt mit:

(a) 0,135 Mol wasserfreiem Aluminium-trichlorid in 100 ml mittels Natrium getrocknetem Petroläther, und

(b) 0,0185 Mol (+)-4-(3''-Methylpentanoyl)-4'-brombiphenyl in 200 ml wasserfreiem Chloroform,

mit solcher Zugabegeschwindigkeit, dass das Gemisch leicht siedet.

Das Reaktionsgemisch wird dann bei leichtem Sieden während 18 h gerührt. Danach wird der Überschuss von Lithium-aluminium-hydrid durch vorsichtige Zugabe von Wasser zum Gemisch zerstört.

Das Gemisch wird dann in eine Mischung von 200 g Eis, 60 ml Wasser und 100 ml Salzsäure konz. geschüttet und während 30 min gerührt.

Die organische Schicht wird abgetrennt, mit 3 × 100 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann der Petroläther verdampft. Der erhaltene Festkörper wird aus Äthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt von 101 bis 102° C umkristallisiert.

Stufe F1: Herstellung von (+)-4-(3''-Methylpentyl)-4'-cyanobiphenyl.

Ein Gemisch von je 0,03 Mol des Produktes (+)-4-(3''-Methylpentyl)-4'-brombiphenyl von Stufe E1 und Cuprocyanid und 38 ml N-Methylpyrrolidon wird bei Rückflusstemperatur während 2 h gerührt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch in eine Lösung von 12 g Ferrichlorid, 5 ml Salzsäure konz. und 150 ml Wasser geschüttet und bei 60° C während 30 min gerührt.

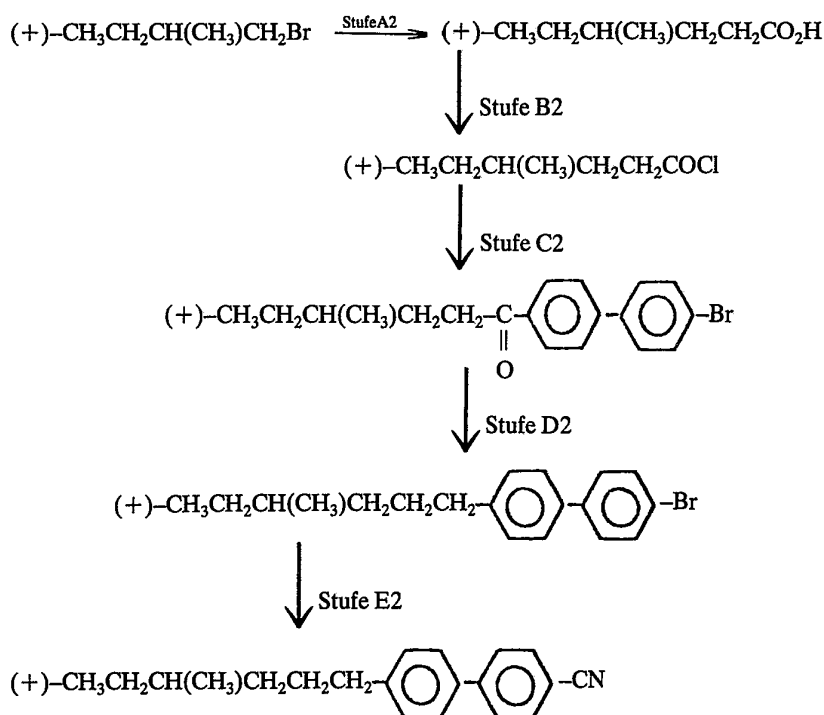
Danach wird das organische Material in Petroläther aufgenommen, der Extrakt mit 2 × 100 ml verdünnter Salzsäure und 3 × 100 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel verdampft.

Das erhaltene ölige Rohprodukt wird unter Verwendung einer Silicagelkolonne durch Säulenchromatographie gereinigt und mit Chloroform eluiert. Das gereinigte Produkt wird dann bei 0,1 mm Hg und einer Ölbadtemperatur von 180° C destilliert.

Einige der an diesem Produkt ermittelten Konstanten sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 2

Die Herstellung von (+)-4-(4''-Methylhexyl)-4'-cyanobiphenyl erfolgte nach dem nachstehenden Reaktionsschema:



Stufe A2: Herstellung von (+)-4-Methylhexansäure.

Gemäss Stufe A1 von Beispiel 1 hergestelltes (+)-2-Methylbutylbromid wird durch Wechselwirkung mit Diäthylmalonat und anschließende Hydrolyse des Esters nach einer literaturbekannten Methode zu (+)-4-Methylhexansäure umgesetzt. Das erhaltene Produkt zeigt eine Reinheit von 96 %, ermittelt durch Gas/Flüssigkeits-Chromatographie, eine Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von 9,4° und einen Siedepunkt von 134° C/25 mm Hg.

Stufe B2: Herstellung von (+)-4-Methylhexanoylchlorid.

Die in Stufe A2 erhaltene Säure wird nach einer Standardmethode durch Wechselwirkung mit Thionylchlorid zum Säurechlorid umgesetzt. Nach Entfernung des Überschusses Thionylchlorid wird das rückständige Säurechlorid ohne weitere Reinigung in Stufe C2 eingesetzt.

Stufe C2: Herstellung von (+)-4-(4''-Methylhexanoyl)-4'-brombiphenyl.

Das Säurechlorid aus Stufe B2 wird gemäss Stufe D1 von Beispiel 1 mit 4-Brombiphenyl zur Reaktion gebracht und das erhaltene Produkt aus Äthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt von 56° C umkristallisiert.

Das erhaltene Produkt ergibt beim Abkühlen der isotropen Flüssigkeit unterhalb deren Schmelzpunkt auf 28° C eine monotrope, smektische Phase.

Stufe D2: Herstellung von (+)-4-(4''-Methylhexyl)-4-brombiphenyl.

Diese Verbindung wird durch eine Reduktionsmethode analog zu der Stufe E1 von Beispiel 1 hergestellt und der erhaltene Festkörper aus Äthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt von 86–89° C umkristallisiert.

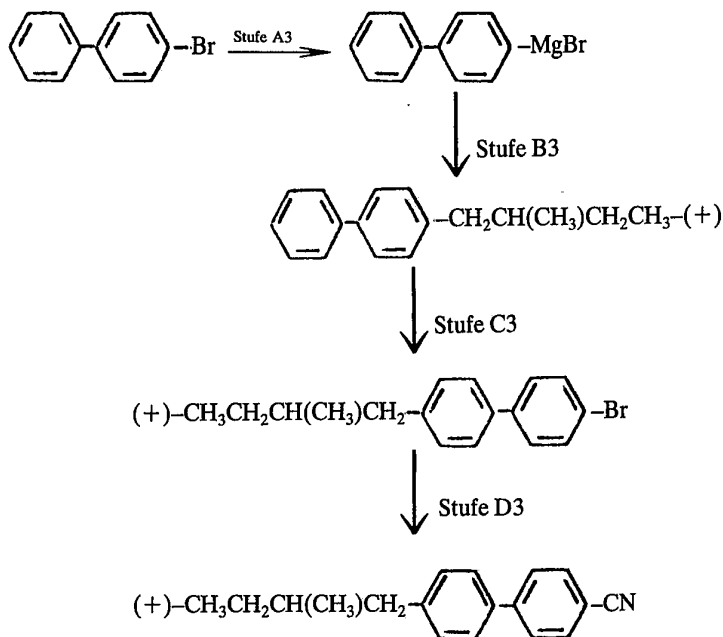
Stufe E2: Herstellung von (+)-4-(4''-Methylhexyl)-4'-cyanobiphenyl.

Die Herstellung und Reinigung erfolgt analog der Stufe F1 von Beispiel 1.

Einige der am erhaltenen Produkt ermittelten Konstanten sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 3

Die Herstellung von (+)-4-(2''-Methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl erfolgte nach dem nachstehenden Reaktionsschema:



Stufe A3: Herstellung von Biphenyl-4-magnesiumbromid nach der Mitnehmermethode.

0,07 Mol gemäss Stufe A1 von Beispiel 1 hergestelltem (+)-2-Methylbutylbromid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird zu 0,2 g-Atom Magnesiumspänen in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben und das Gemisch während 30 min gerührt. Die Reaktion wird durch einen Jodkristall angeregt und der Reaktionsverlauf durch tropfenweise Zugabe des Alkylbromids reguliert.

Danach wird zur Erhaltung eines stetigen Rückflusses des Lösungsmittels tropfenweise 0,13 Mol 4-Brombiphenyl in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugegeben. Nach Abschluss der Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei Rückflusstemperatur während 4 h gerührt und dann über Nacht stehen gelassen.

Stufe B3: Herstellung von (+)-4-(2'-Methylbutyl)-biphenyl.

Die Lösung des in Stufe A1 von Beispiel 1 erhaltenen Grignard-Reagens wird in einem Eisbad gekühlt und unter heftigem Rühren werden tropfenweise eine Lösung von 0,005 Mol Ferrichlorid in 1,5 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und danach eine Lösung von 0,2 Mol (+)-2-Methylbutylbromid in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran zugegeben. Das Gemisch wird während 12 h gerührt und danach während weiteren 12 h bei Rückflusstemperatur weitergerührt. Nach Abküh-

lung wird das Gemisch in einen Becher geschüttet, der 200 g Eis, 400 ml Wasser und 40 ml Salzsäure konz. enthält und während 30 min gerührt.

Das wässrige Gemisch wird mit 4 × 200 ml Petroläther ausgeschüttet, und die vereinigten Extrakte werden mit 3 × 100 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdampft und das erhaltene ölige Rohprodukt unter Verwendung einer Silicagelkolonne durch Säulenchromatographie gereinigt, mit Petroläther mit einem Siedebereich von 40–60° C eluiert und dann bei einem Druck von 0,1 mm Hg destilliert.

Stufe C3: Herstellung von (+)-4-(2''-Methylbutyl)-4'-brombiphenyl.

Unter wasserfreien Bedingungen wird eine Lösung von 0,5 ml Brom in 5 ml wasserfreiem Chloroform zu 0,04 Mol des in Stufe B3 erhaltenen, in 10 ml wasserfreiem Chloroform gelösten, (+)-4-(2'-Methylbutyl)-biphenyl gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Ausschluss von Licht während der gesamten Reaktionsdauer bei einer Temperatur von 0° C gehalten.

Nach 18 h bzw. 36 h werden weiterhin je 4 ml der 10 vol.-%igen Lösung von Brom in Chloroform zugesetzt. 18 h nach der zweiten Zugabe wird das Gemisch in 150 ml einer wässrigen Lösung von Natrium-metabisulfit gegossen und die wässrige Lösung mit 3 × 80 ml Petroläther ausgeschüttet. Die vereinigt-

ten Extrakte werden mit 3×50 ml Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird verdampft. Der erhaltene rohe Festkörper wird aus Äthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert.

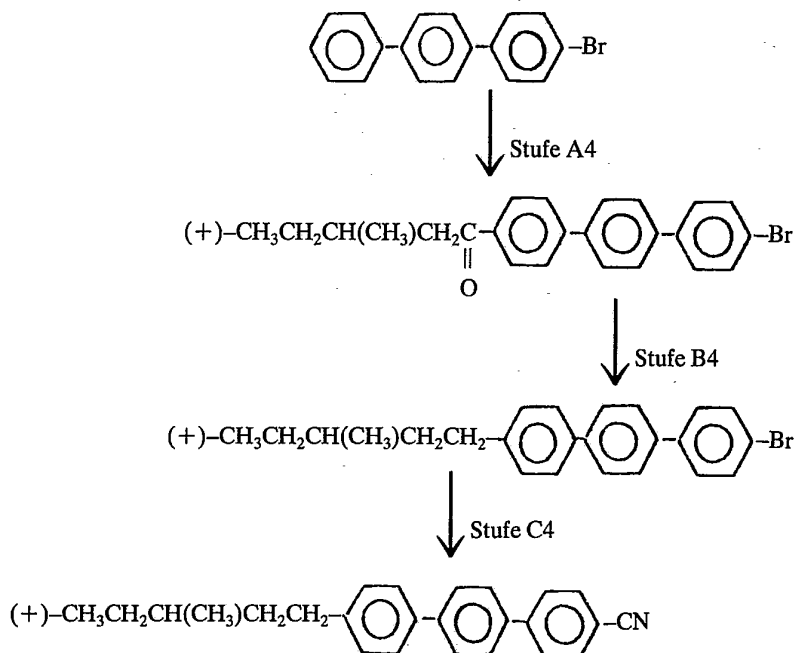
Stufe D3: Herstellung von (+)-4-(2''-Methylbutyl)-4'-cyanobiphenyl.

Die Herstellung und Reinigung erfolgt analog der Stufe F1 von Beispiel 1.

Einige der am erhaltenen Produkt ermittelten Konstanten sind in Tabelle 1 angeführt.

Beispiel 4

Die Herstellung von (+)-4-(3'''-Methylpentyl)-4''-cyanop-terphenyl erfolgte nach dem nachstehenden Reaktionsschema:



Stufe A4: Herstellung von (+)-4-(3'''-Methylpentanoyl)-4''-bromo-p-terphenyl.

Gemäss Stufe C1 von Beispiel 1 hergestelltes (+)-3-Methylpentanoylchlorid wird wie in Stufe D1 von Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von mehr Lösungsmittel, mit im Handel erhältlichem 4-Bromo-p-terphenyl zur Reaktion gebracht. Das erhaltene rohe Produkt wird aus 2-Methoxyäthanol zu einem konstanten Schmelzpunkt von $196,1^\circ\text{C}$ umkristallisiert, wobei eine cholesterische Phase bis zu $197,8^\circ\text{C}$ erhalten wird.

Stufe B4: Herstellung von (+)-4-(3'''-Methylpentyl)-4''-bromo-p-terphenyl.

Das Keton der Stufe A3 von Beispiel 3 wird analog zur Stufe E1 von Beispiel 1 reduziert und das erhaltene Rohprodukt aus Toluol zu einem konstanten Schmelzpunkt von 256°C umkristallisiert.

Stufe C4: Herstellung von (+)-4-(3'''-Methylpentyl)-4''-cyano-p-terphenyl.

(+)-4-(3'''-Methylpentyl)-4''-bromo-p-terphenyl wird analog der Stufe F1 von Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von mehr Lösungsmittel, cyaniert. Der erhaltene Festkörper wird durch Säulenchromatographie unter Verwendung einer Silicagelkolonne und Eluierung mit Chloroform gereinigt und dann bei einer Ölbadtemperatur von 180°C und einem Druck von $0,05\text{ mm Hg}$ sublimiert.

Einige der am erhaltenen Produkt ermittelten Konstanten sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Physikalische Konstanten der in den Beispielen 3, 1, 2 und 4 erhaltenen Verbindungen, abgekürzt bezeichnet als 2M4CB, 3M5CB, 4M6CB bzw. 3M5CT.

Verbindung	C-S _A oder I °C	S _A -Ch °C	Ch-I °C	P	$[\alpha]_D^{20}$	ΔH (kcal · Mol ⁻¹)
2M4CB	4	(-54)	(-33)	1,5	12,5°	1,3
3M5CB	9	(-22)	(-14)	2,6	16,1°	3,0
4M6CB	28	(-20)	(-10)	2,6	10,0°	6,0
3M5CT	144	(129)	201	3,5	11,7°	0,9

Die Indexe im Kopf der Tabelle 1 haben folgende Bedeutung:

C-S_A oder I ist die Übergangstemperatur vom Kristall zur smektischen oder isotropen Flüssigkeit
S_A-Ch ist die Übergangstemperatur vom Kristall bzw. der smektischen zur cholesterischen Flüssigkristallform

Ch-I

P

65

$[\alpha]_D^{20}$
 ΔH

ist die Übergangstemperatur der cholesterischen zur isotropen Flüssigkeit

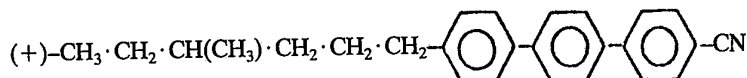
ist die Steigung der molekularen Schraubenlinie einer Lösung von 10 Gew.-% der Verbindung in 90 Gew.-% 4-n-Pentyl-4'-cyanobiphenyl

ist die Drehung wie bereits definiert

ist die latente Schmelzwärme.

Die Klammern um einige der angegebenen Übergangstemperaturwerte bedeuten Übergänge, die normalerweise während des Schmelzens nicht beobachtet, jedoch durch schnelle Abkühlung der isotropen Flüssigkeit sichtbar gemacht werden können.

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass obwohl keine der angeführten Verbindungen bei einer Temperatur von allgemeinem Interesse, beispielsweise Zimmertemperatur, eine cholesterische Flüssigphase aufweist, die Verbindungen potentiell nützlich sind in Gemischen mit anderen Flüssigkristallverbindungen, die bei diesen Temperaturen eine cholesterische Flüssigphase aufweisen.



Mischung 1	Mischung 2	Mischung 3	Mischung 4
2M4CB	2M4CB	3M5CB	3M5CB
3M5CT	4M6CT	3M5CT	4M6CT

Mischung 5	Mischung 6	Mischung 7	Mischung 8
4M6CB	4M6CB	2M4CB	2M4CB
3M5CT	4M6CT	Mischung 5	Mischung 6

Mischung 9	Mischung 10	Mischung 11
3M5CB	4M6CB	3M5CB
Mischung 5	Mischung 3	Mischung 8

Mischungen 1–11 zeigen alle relativ geringe Steigung der cholesterischen Phase und Thermochromismus, wie vorstehend beschrieben. Die Steigungen der Gemische können auch durch Zusatz der vorstehend genannten Verbindungen in razemischer Form reguliert werden.

Sie sind chemisch stabiler als die cholesterischen Materialien, wie Sterylester, die laufend in thermochromischen Geräten Anwendung finden, und sind somit diesen laufend verwendeten Materialien in derartigen Geräten potentiell überlegen.

Cholesterische Gemische mit langer Steigung sind ebenfalls erhältlich durch Zusatz der Verbindungen im vorstehend definierten Bereich oder beliebige der Mischungen 1–11 zu einer Cyanobi- und/oder -terphenylverbindung oder einer Mischung davon, die bei Zimmertemperatur nematisch ist. Auch in diesem Fall ist das erhaltene Material chemisch stabiler als die laufend verwendeten Cholesterinderivate, wie Cholesteryl-nonanoat, und es ist somit in bekannten Phasenwechsel-elektrooptischen Geräten potentiell überlegen.

Eine zweckmässige Phasenwechsellmischung ist beispielsweise:

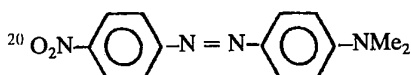
Mischung 12

Aus 10 Gew.-% 3M5CB und 90 Gew.-% des nematischen Gemischs M, wobei M folgendermassen zusammengesetzt ist:

$n\text{-C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$	Gew.-% 43
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$	17
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$	13
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$	17
$n\text{-C}_5\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$	10

Die razemische Form der cholesterischen Verbindungen in Tabelle 1, für die Verwendung in den nachstehend beschriebenen Gemischen, kann nach den in den Beispielen 1–4 beschriebenen Methoden unter Verwendung von razemischem 2-Methylbutanol als Ausgangsmaterial hergestellt werden.

Nachstehend sind Beispiele von Gemischen angeführt, die bei oder nahe Zimmertemperatur cholesterische Phasen aufweisen. Die vier Verbindungen, deren Konstanten in Tabelle 1 angeführt sind, sind wieder mit den gleichen Abkürzungen bezeichnet, und die Abkürzung 4M6CT bezieht sich auf die Verbindung der Formel



Jede der vorstehend angeführten Mischungen kann auf bekannte Art durch Zusammenbringen der entsprechenden Komponenten in einem kleinen Becher, Erhöhung der Temperatur über die Übergangstemperatur, bei welcher der Zustand einer farblosen, isotropen Flüssigkeit eintritt, Erhaltung des Inhalts des Bechers oberhalb dieser Übergangstemperatur unter Rühren während ungefähr 20 min., und anschliessendes langsames Kühlen, hergestellt werden.

Nachstehend wird unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beispielsweise eine Ausführungsform eines Anzeigeegerätes erläutert, das unter Verwendung von Ausführungsformen des erfindungsgemässen Flüssigkristallmaterials hergestellt wurde. In den Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 eine Draufsicht, zum Teil in Form eines Schaltschemas, auf ein von cholesterischer zu nematischer Phase wechselndes Anzeigeegerät;

Fig. 2 einen Querschnitt längs der Linie IV–IV des Gerätes gemäss Fig. 1.

Wie bereits erwähnt, können die Verbindungen des definierten Bereichs in Mischungen verwendet werden, welche phasenwechselnde Materialien darstellen. Nachstehend wird beispielsweise die Verwendung derartiger Mischungen erläutert:

In Fig. 1 und 2 ist der Aufbau eines Phasenwechsel-Anzeigeegerätes dargestellt, das eine derartige Mischung, beispielsweise die vorstehend genannte Mischung 10, enthält. Das Gerät umfasst eine Zelle, die eine gefärbte Schicht 1 des Flüssigkristallgemischs zwischen zwei parallel zueinander verlaufenden, rechteckförmigen Glasplatten 3 und 5 aufweist, deren längere Kanten senkrecht zueinander verlaufen, und die durch einen ringförmigen Abstandhalter 6 im Abstand voneinander gehalten werden, und der gleichzeitig die seitliche Ausdehnung der Schicht 1 begrenzt. Die Glasplatten 3 und 5 weisen beide auf ihren innenliegenden Oberflächen Elektroden 7 bzw. 9 auf. Die Elektrode 7 zeigt auf einem Flächenteil der Glasplatte 3, der von der Glasplatte 5 nicht überdeckt ist, die Form eines Lappens 7a, von welchem aus die Elektrode in Form eines Streifens 7b verläuft und einen mit dem Streifen 7b verbundenen weiteren Streifen 7c in Form des Buchstabens A bildet. Die Elektrode 9 liegt auf einem Flächenbereich der Glasplatte 5, der von der Glasplatte 3 nicht überdeckt ist, einen Lappen 9a, von welchem aus ein Streifen 9b verläuft, mit dem ein weiterer Streifen 9c in Form des Buchstabens A verbunden ist. Die Teile 7c bzw. 9c der beiden Elektroden zeigen gleiche Form und gleiche Grösse und sind einander gegenüberliegend angeordnet.

Die beiden Elektrodenlappen 7a und 9a sind mit einer Spannungsquelle 11 über einen Schalter 13, der in Serie zur Spannungsquelle geschaltet ist, elektrisch verbunden. Die Spannungsquelle 11 liefert entweder Gleichstrom oder Wechselstrom niedriger Frequenz einer genügend hohen Spannung, um Reorientierung der Flüssigkristall- und Farbstoffmoleküle in der Schicht 1 zu erzeugen, so dass diese allgemein in der Ebene der Glasplatten 3 und 5 liegen. Hierzu wird im allgemeinen eine Spannung von 10–20 V benötigt.

Bei geöffnetem Schalter 13 wirkt keine Spannung, und die Flüssigkristall- und Farbstoffmoleküle sind aufgrund der cholesterischen Art des Flüssigkristallmaterials in regellosen Schraubenlinien, dem fokalkonischen Zustand, angeordnet, so dass die Schicht 1 stark in der Färbung der Farbe des Farbstoffs, beispielsweise für den vorstehend genannten Farbstoff purpur, gefärbt erscheint, da aus auf die Schicht 1 auffallendem Licht durch viele der Farbstoffmoleküle, insbesondere denjenigen, die rechtwinklig oder schräg zur Einfallrichtung des Lichtes liegen, eine Farbkomponente absorbiert wird.

Durch Schliessen des Schalters 13 wird durch das mittels der Spannungsquelle 11 erzeugte elektrische Feld der Wechsel von der cholesterischen zur nematischen Phase veranlasst. Die Flüssigkristallmoleküle im Bereich zwischen den Elektrodenlappen 7c und 9c werden so reorientiert, dass sie senkrecht zu den Glasplatten 3 und 5, d.h. parallel zum elektrischen Feld, liegen,

wobei die Farbstoffmoleküle in diesem Bereich zusammen mit den Flüssigkristallmolekülen reorientiert werden. Die Schicht 1 erscheint dann zwischen diesen beiden Elektrodenlappen 7c und 9c farblos oder höchstens schwach gefärbt, da die Farbstoffmoleküle höchstens unbedeutend längs der Richtung des elektrischen Feldes, d.h. längs der Längsachse der Farbstoffmoleküle, durchtretendes Licht absorbieren. Der übrige Teil der Zelle erscheint dabei stark gefärbt. Sobald das elektrische Feld aufgehoben wird, kehren alle Flüssigkristall- und Farbstoffmoleküle in ihre ursprüngliche schraubenförmige Anordnung zurück.

In der beschriebenen Ausführungsform kann somit der Buchstabe A durch Öffnen und Schliessen des Schalters 13 sichtbar gemacht bzw. zum Verschwinden gebracht werden.

Vorzugsweise ist die Zelle auch mit einem (nicht dargestellten) Reflektor versehen, beispielsweise einem weissen, diffundierenden Reflektor, wie einer weissen Papierfläche, einem Spiegel oder einer gespritzten Aluminiumschicht, die auf einen Karton oder eine Kunststoffolie aufgespritzt ist, der hinter der Glasplatte 5 angebracht ist. Bei Betrachtung des Gerätes von der Vorderseite der Glasplatte 3 aus ergibt ein solcher Reflektor einen gleichmässigen Untergrund für den Buchstaben A.

Auf gleiche Art können natürlich andere Buchstaben, Symbole, Nummern oder Teile oder Gruppen davon sichtbar gemacht werden.

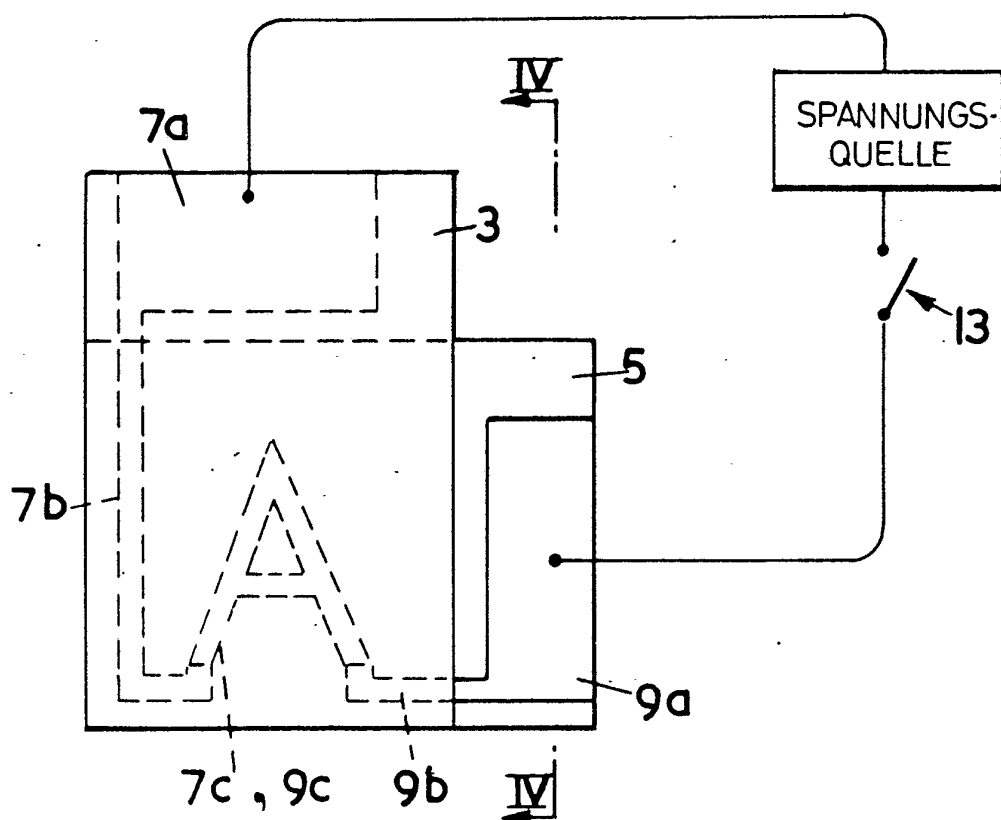


FIG. 1

