



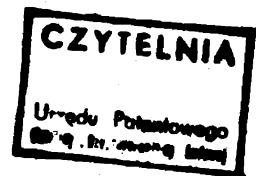
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.04.77 (P. 197294)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.05.1981



Int. Cl.² C09K 5/06

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Józef Żmija, Zofia Stolarz,
Edward Nowinowski-Kruszelnicki

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława
Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Nematyczny układ ciekłokrystaliczny

1

Przedmiotem wynalazku jest nematyczny układ ciekłokrystaliczny, charakteryzujący się niską temperaturą przejścia z fazy stałej do fazy nematycznej ($T_{\text{kryst.} \rightarrow \text{N}}$).

W nowoczesnych urządzeniach elektronicznych, zwłaszcza w elektronicznych urządzeniach wskaźnikowych stosuje się od niedawna jako materiał czynny związki ciekłokrystaliczne, wykazujące fazę nematyczną. Związki te w zakresie fazy nematycznej, pod wpływem stałego lub zmiennego pola elektrycznego wykazują zmienne rozpraszanie światła, co wykorzystuje się do wytwarzania obrazów zarówno czarno-białych jak i kolorowych.

Substancje nematyczne odgrywają również ważną rolę jako rozpuszczalniki w różnych fizyko-chemicznych metodach badawczych np. przy spektroskopowych pomiarach protonowego rezonansu magnetycznego. Oprócz tego ciecz nematyczna stosuje się także jako rozpuszczalniki w reakcjach chemicznych, które mają prowadzić do otrzymania produktów jednolitych sterycznie.

Stosowane dotychczas jako substancje nematyczne takie związki jak pochodne azobenzenu, azoksybenzenu, kwasu benzoesowego lub cynamonowego posiadają tę wadę, że większość z nich stanowi nematyki dopiero w temperaturach powyżej 70°C. W związku z tym urządzenia w których stosuje się te ciekłe kryształy należy ogrzewać i termostować, co jest bardzo niedogodne.

W celu uzyskania produktów ciekłokrystalicznych wykazujących niskie temperatury przejścia z fazy krystalicznej do fazy nematycznej, leżące w zakresie co najmniej temperatury pokojowej, znane jest sporządzanie mieszanin substancji nematycznych, ewentualnie ze związkami, które nie są

2

nematykami. Takie układy przechodzą do fazy nematycznej już w znacznie niższych temperaturach niż pojedyncze komponenty danego układu. Poza tym układy te bardzo często charakteryzują się mezofazą zawartą w dużo szerszym zakresie temperatury od mezofazy poszczególnych komponentów układu. Tak np. p,p'-dwi-n-butyloazoksybenzen, który jest przedstawicielem bardzo nielicznej grupy substancji o niskiej temperaturze przejścia fazowego ($T_{\text{kryst.} \rightarrow \text{N}} = 18-27^\circ\text{C}$) zmieszany z 4'-metoksybenzyliden-4-butyryloksyaniliną (w stosunku molowym 1:0,4) jest nematykiem w zakresie 10-42°C, a zmieszany w stosunku molowym 1:1 z 4'-etoksybenzyliden-4-n-butyloksyaniliną w zakresie -3 do 45°C.

Kilkuskładnikowe nematyczne układy ciekłokrystaliczne, nawet jeżeli wykazują niską temperaturę przejścia z fazy krystalicznej do fazy nematycznej, jak też szeroki zakres temperaturowy mezofazy ($T_{\text{N} \rightarrow \text{J}}$), muszą jeszcze spełniać dodatkowe warunki, a mianowicie powinny być chemicznie stabilne i niewrażliwe np. na działanie wody, kwasów, zasad, powietrza (tlenu). Powinny one wykazywać również odporność na działanie pola elektrycznego.

Znane dotychczas układy nie zawsze spełniają wyżej przytoczone wymogi. Często występują one w stanie równowagi chwiejnej i po pewnym czasie albo krzepną albo stają się tak lepkie, że tracą znaczenie aplikacyjne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że można uzyskać trwałe układy ciekłokrystaliczne i wykazujące znacznie niższe, od dotychczas osiągniętych, temperatury przejścia fazowego, jeżeli jako co najmniej jeden składnik układu zastosuje się dwualkilową pochodną azoksybenzenu o wzorze 1, w którym

X oznacza grupę azoksy a R i R' oznaczają dwie różne grupy alkilowe, zawierające 2—12 atomów węgla, przy czym korzystnie jeden z podstawników R lub R' oznacza grupę

W wymienione pochodne azoksybenzenu są związkami nowymi i indywidualnie każda z tych pochodnych charakteryzuje się niekątem temperatury przejścia z fazy krystalicznej do fazy nematycznej. Tak np. p-etylo-p'-n. pentylo-azoksybenzen jest nematykiem w zakresie 5,0—40,5°C a p-etylo-p'-heptylo-azoksybenzen w zakresie 8,0—44,4°C.

Zmieszanie ze sobą dwóch albo więcej związków o wzorze 1, w którym X, R i R' mają wyżej podane znaczenie, pozwala otrzymać układy o znacznie obniżonej temperaturze przejścia fazowego, co ilustruje niżej przedstawiona tablica I

Tablica I

Lp.	Wzory składników		Liczba moli	Temperatura przejść fazowych (°C)	
	R	R'		T _{kryst.→N}	T _{N→I}
1.	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	1	—15	30
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	1		
2.	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	1	—15	31,5
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	1		
3.	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	1	—6	34,5
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	1		
4.	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	1	—8	38,5
	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅	1		
5.	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	1	—20	42,5
	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	1		
	C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅	1		

Ponieważ stosowane w układzie według wynalazku asymetryczne p,p'-dwualkiloazoksybenzeny posiadają niewielką dodatnią anizotropię, są one szczególnie przydatne do sporządzania kompozycji również z innymi, znanymi związkami ciekłokrystalicznymi, a szczególnie z takimi, które wykazują dużą dodatnią anizotropię.

Jako dodatkowe składniki układu według wynalazku można więc stosować znane związki np. o wzorze 2, w którym Y oznacza grupę alkilową, alkoksylową, acylową, alkilokarboksylową i alkoksylkarboksylową, Z oznacza grupę karboksylową, azometinową, azową, azoksy lub pojedyncze wiązania, zaś A oznacza grupę cyjanową, nitrową lub atom chlorowca.

Zastosowanie asymetrycznych p,p'-dwualkiloazoksybenzenów w połączeniu ze stałymi w temperaturze otoczenia związkami o wzorze 2, w którym Y, Z i A mają wyżej podane znaczenie, umożliwia otrzymanie kompozycji ciekłokrystalicznych ciekłych w temperaturze otoczenia. Nadmieniamy przy tym, że związki stałe o wzorze 2 mieszane tylko między sobą nie dają kompozycji ciekłych w tej temperaturze.

Niezwykle pozytywny wpływ wywiera również wprowadzenie p,p'-dwualkiloazoksybenzenów do kompozycji ciekłych w temperaturze otoczenia sporządzonych ze związków o wzorze 2, w którym X, Z i A mają wyżej podane znaczenie. Tak np. charakterystyki elektrooptyczne wskaźników zawierających takie kompozycje, w porównaniu z kompozycjami związków tylko o wzorze 2, zmieniają się w sposób bardzo korzystny. Następuje obniżenie wartości napięcia progowego potrzebnego do zadziałania wskaźnika, polepsza się kontrast, zmniejsza się czas zaniku impulsu optycznego T_z po wyłączeniu napięcia elektrycznego dla

niższych i wyższych napięć prądu stałego i zmiennego (patrz niżej podane przykłady III—V). Dla napięć wyższych obserwuje się również poprawę czasów narastania impulsu optycznego T_N, ponadto obserwuje się zanik histerezy lub bardzo znaczne jej ograniczenie. Efekty te wynikają z wykresów przedstawionych na fig. 1 i fig. 2.

Na fig. 1 wykres górny ilustruje impuls elektryczny zasilania U_v o czasie trwania t wynoszącym τ, natomiast wykres dolny ilustruje odpowiedź optyczną (transmisja T próbki w funkcji czasu t). Oznaczenia wprowadzone na rysunku T_{op}, T_N, T_z oznaczają odpowiednio czas opóźnienia, czas narastania i czas zaniku odpowiedzi optycznej.

Na wykresie przedstawionym na fig. 2 przedstawiono krzywe transmisji T w funkcji napięcia U przy zwiększaniu i zmniejszaniu napięcia.

Linia ciągłą wykreślono krzywą transmisji dla układu ciekłokrystalicznego, składającego się z mieszaniny p-oktylobenzoenu p-cyjanofenolu, p-heksylobenzoenu p-cyjanofenolu i p-butylobenzoenu p-cyjanofenolu w stosunku molowym 1:1:1, określanego dalej układem „A”, a linią przerywaną krzywą transmisji dla układu według wynalazku, zgodnego z przykładem III. Układ „A” zawierający same cyjanoestry reaguje na napięcie progowe około 2V, wykazuje histerezę o szerokości 1,2V i czas zaniku impulsu dla napięcia 5V 1700 ms. Wprowadzenie do układu „A” 16% p-etylo-p'-oktyloazoksybenzeny powoduje obniżenie napięcia progowego do wartości ~1,5V, zwężenie pętli histerezy do poniżej 0,3V i zmniejszenie czasu zaniku impulsu do 800 ms. Niezależnie od powyższego następuje przesunięcie dolnej granicy mezofazy w kierunku niższych temperatur.

Nieoczekiwanie korzystny wpływ obecności asymetrycznych p,p'-dwualkiloazoksybenzenów w układach ciekłokrystalicznych wynika również z przytoczonej tablicy II, w której porównano czasy narastania (T_N) i opóźnienia (T_z) odpowiedzi optycznej [m sek] po przyłożeniu do komórki (opisanej dalej w przykładzie VI) wypełnionej warstwą ciekłego kryształu o grubości 15 μm (o składzie według przykładów III i V) prostokątnego impulsu elektrycznego w czasie trwania 1 sek.

Przytoczone w tablicy symbole T_N, T_z mają wyżej podane znaczenie. Przytoczone niżej przykłady wyjaśniają bliżej istotę wynalazku, bez ograniczenia jednak jego zakresu.

Przykład I. Sporządzono kompozycję zawierającą 10% wagowych p-heptyloksy-p'-cyanoazobenzenu i 90% wagowych równowagowej mieszaniny p-etylo-p'-heksyloazoksybenzeny i p-etylo-p'-oktyloazoksybenzeny. Układ o wymienionym składzie jest nematykiem w zakresie temperatur od —20 do 35°C. Sam p-heptyloksy-p'-cyanoazobenzen ma mezofazę w zakresie temperatur 94—112°C.

Przykład II. Sporządzono kompozycję zawierającą 20% wagowych p-butylo-p'-cyanoazoksybenzeny i 80% wagowych mieszaniny (w stosunku molowym 1:1:1) p-etylo-p'-pentyloazoksybenzeny, p-etylo-p'-heksyloazoksybenzeny i p-etylo-p'-heptyloazoksybenzeny. Wymieniony układ jest nematykiem w zakresie temperatur od —17 do 36°C.

Przykład III. Sporządzono mieszaninę p-oktylobenzoenu p-cyjanofenolu, p-heksylobenzoenu p-cyjanofenolu i p-butylobenzoenu p-cyjanofenolu w stosunku molowym 1:1:1 (układ „A”). Wymieniony znany układ ma mezofazę w zakresie 8—46,5°C. Po sporządzeniu mieszaniny zawierającej 84% wagowych składników wymienionych w układzie „A” oraz 16% wagowych p-etylo-p'-oktyloazo-

Tablica II

Kompozycja	Rodzaj przyłożonego 1 sek impulsu elektrycznego									
	5V st.		10V st.		20V st.		10V	10 kHz	15V	10 kHz
	T _N	T _Z	T _N	T _Z	T _N	T _Z	T _N	T _Z	T _N	T _Z
A z przykładu III	150	1700	40	2500	10	5000	40	1700	15	1750
według przykładu V	100	800	35	1100	10	2200	50	750	20	800
„ „ III	250	800	50	800	4	1100	18	1500	8	1500
„ „ IV	220	500	20	600	6	750	20	700	15	700

ksybenzenu otrzymano układ wykazujący mezofazę w zakresie temperatury 0—45°C.

Przykład IV. Układ zawierający 75% wagowych kompozycji:

p-butylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
p-pentylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
p-heksylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
p-cyjanobenzoesanu p-butylofenolu,
w stosunku molowym 1:1:1 i 25% wagowych p-etylo-p-pentyloazoksybenzenu jest ciekłokrystaliczny w temperaturze 3—45°C.

Przykład V. Układ zawierający 50% wagowych kompozycji:

p-butylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
p-pentylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
p-heksylobenzoesanu p-cyjanofenolu,
w stosunku molowym 1:1:1 i 50% wagowych p-etylo-p-oktyloazoksybenzenu daje układ ciekłokrystaliczny o zakresie mezofazy 5—40°C.

Przykład VI. Z twardego szkła borokrzemowego wykonano komórkę o konstrukcji przedstawionej na fig. 3. Komórkę zbudowano z dwóch płytek szklanych 1 o wymiarach 15 × 13 × 1 mm. Na płytki po dokładnym przemyciu naniesiono warstwę SnO₂. Warstwę tę nanoszono pyrolytycznie w piecu w temperaturze 500 ± 20°C przez rozpylanie roztworu czterochloru cyny w octanie butylu, domieszkowanego tróchlorkiem antymonu na powierzchnię płytek. Rozpylanie przerwano z chwilą gdy oporność naniesionej warstwy była mniejsza od 150Ω/0.

W warstwach SnO₂ wytrawiono elektrody 2 o kształcie pokazanym na fig. 3, przy czym na jednej płytce wykonano siedem oddzielnych elektrod a₁—a₇, a na drugiej jedną wspólną b. Następnie w celu uporządkowania warstwy ciekłego kryształu, na płytce od strony elektrod napyłono w próżni warstwę 3 SiO₂ tak, że odcinek łączący źródło par z powierzchnią płytki tworzył kąt 15—20°. Jednocześnie źródło, z którego rozpylano SiO₂ znajdowało się na przedłużeniu dłuższej osi układu elektrod a₁—a₇ i krótszej b. Przez taki sposób naparowania uzyskiwano homogeniczną orientację nematyczną ze skreśleniem równym 90°, przy przejściu od dolnej do górnej płytki. Tak przygotowane płytki złożono warstwami do środka rozdzielając (izolując) je folią teflonową 4 o grubości 15 μm. Następne płytki oklejono

w celu połączenia obu części klejem epoksydowym. Przez szczelinę c próżniowo napelniono komórkę ciekłym kryształem p-etylo-p-pentyloazoksybenzenu, po czym zabezpieczono klejem 5, uzyskując w ten sposób hermetyczność warstwy ciekłego kryształu. Na płytce szklanej 1 od strony zewnętrznej zostały naklejone folie polaryzujące 7 i 8 tak, że ich kierunki polaryzacji były nawzajem prostopadłe i zgodne z kierunkiem parowania SiO₂. Po oświetleniu tak przygotowanej komórki światłem białym, otrzymano jasne tło. Kiedy między elektrody a₁—a₇ i b przyłożone zostało napięcie 8,5V o częstotliwości 100Hz, na jasnym tle uzyskano obraz cyfry 8. Taki sam obraz uzyskiwano po przyłożeniu napięcia 9V/10kHz.

Po napełnieniu opisanej komórki układem według wynalazku ze znanymi związkami ciekłokrystalicznymi np. o składzie według przykładu II—V, zawierającymi wzdłuż osi długiej cząsteczki grupę —CN, może działać ona już przy napięciach rzędu 1,5V. Bardziej szczegółowe charakterystyki takich komórek są zestawione w tabeli II.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nematyczny układ ciekłokrystaliczny, stanowiący mieszaninę substancji ciekłokrystalicznych, **znamienny tym**, że zawiera co najmniej jeden związek z grupy dwualkylowych pochodnych azoksybenzenu o wzorze 1, w którym X oznacza grupę azoksy a R i R' oznaczają różne grupy alkilowe zawierające 2—12 atomów węgla, przy czym korzystnie jeden z podstawników R lub R' oznacza grupę etylową.

2. Nematyczny układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę co najmniej dwóch związków o wzorze 1, w którym X, R i R' mają znaczenie podane w zastrz. 1.

3. Nematyczny układ według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę związku lub związków o wzorze 1, w którym X, R i R' mają znaczenie podane w zastrz. 1, ze znanym lub znanymi związkami ciekłokrystalicznymi.

4. Nematyczny układ według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że stanowi mieszaninę związku lub związków o wzorze 1, w którym X, R i R' mają znaczenie podane w zastrz. 1 ze znanym lub znanymi związkami ciekłokrystalicznymi o wzorze 2, w którym Y oznacza grupę alkilową, alkoksylową, acylową, alkilokarboksylową i alkoksycarboksylową, Z oznacza grupę karboksylową i alkoksycarboksylową, azometinową, azową, azoksy lub pojedyncze wiązanie, zaś A oznacza grupę cyjanową, nitrową lub atom chlorowca.

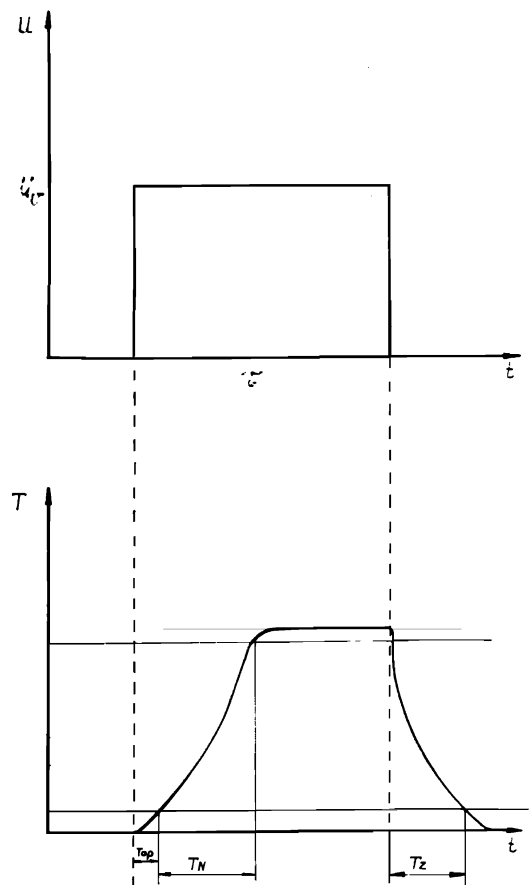


Fig 1

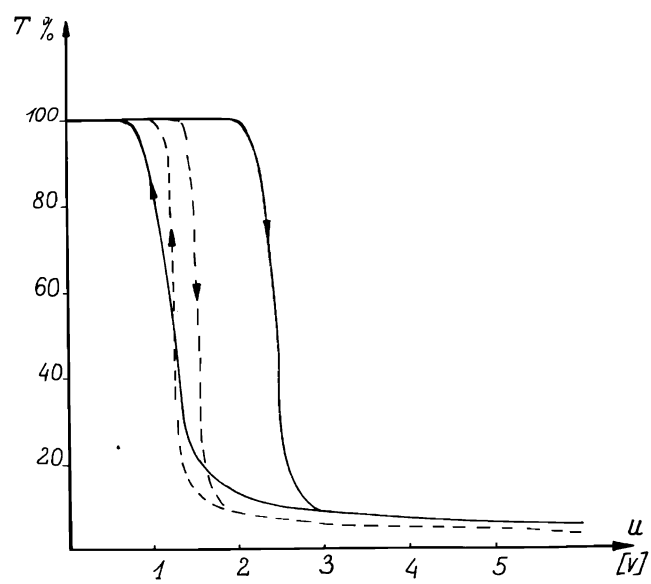


Fig 2

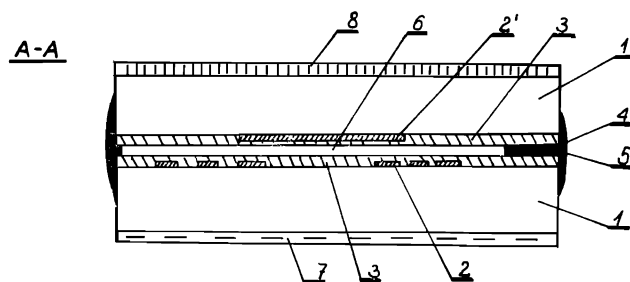
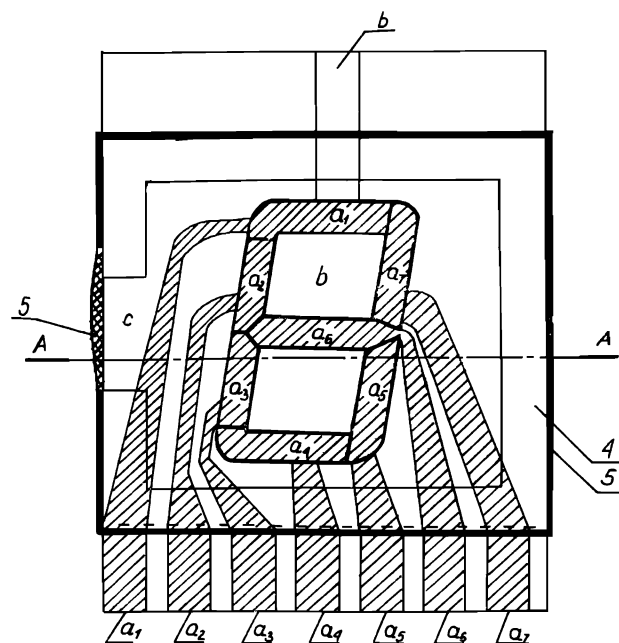
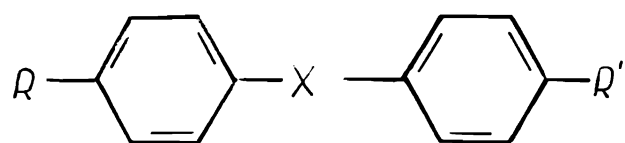
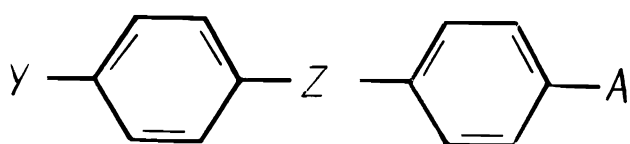


Fig 3



wzór 1



wzór 2