



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 260 127 5

(22) 16.02.84

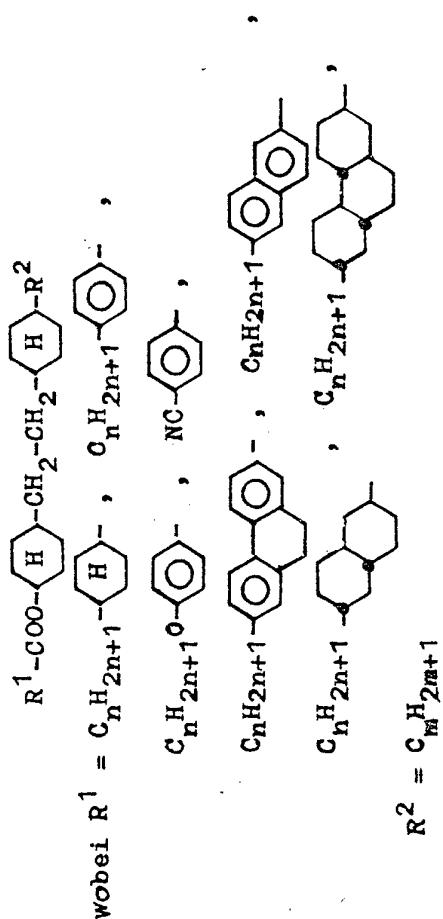
(44) 20.05.87

(71) Martin-Luther-Universität Halle, 4020 Halle, Universitätsplatz 10, DD

(72) Demus, Dietrich, Prof. Dr. habil.; Schellenberger, Michael, Dipl.-Chem.; Richter, Sabine, Dipl.-Chem.; Deutscher, Hans-Joachim, Dipl.-Chem.; Zaschke, Horst, Prof. Dr. sc. Dipl.-Chem., DD

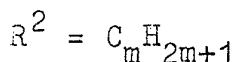
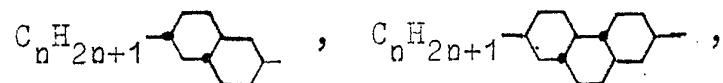
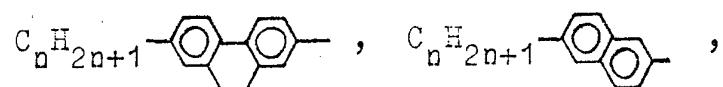
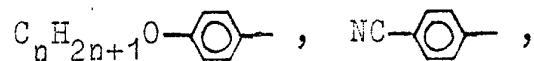
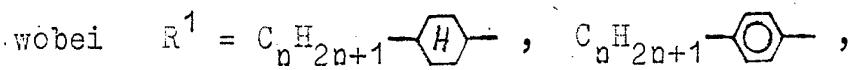
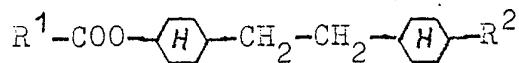
## (54) Anwendung nematischer kristallin-flüssiger Gemische

(57) Die Erfindung betrifft nematische kristallin-flüssige Gemische, die in optoelektronischen Bauelementen genutzt werden können. Das Ziel der Erfindung sind Substanzen, welche die Eigenschaften von Mischungen in Richtung hoher Klärtemperaturen bei gleichzeitig günstigen Schaltzeiten beeinflussen. Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel bedeuten, in nematischen Gemischen in Mengen von 5 bis 40 % die Klärpunkte bedeutend erhöhen, ohne die Viskosität wesentlich zu vergrößern, so daß günstige Schaltzeiten erzielt werden. Die Erfindung kann zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente (Displays) für Uhren, Rechner und andere Geräte genutzt werden. Formel



**Erfindungsanspruch:**

1. Nematische kristallin-flüssige Gemische für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen, gekennzeichnet dadurch, daß neue Verbindungen der allgemeinen Formel



mit  $n, m = 1$  bis  $10$

bedeuten, in Mengen von  $5$  bis  $40\%$  zugesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft nematische kristallin-flüssige Gemische, die in optoelektronischen Bauelementen (Displays) zur Modulation des durchgehenden oder auffallenden Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen genutzt werden können.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

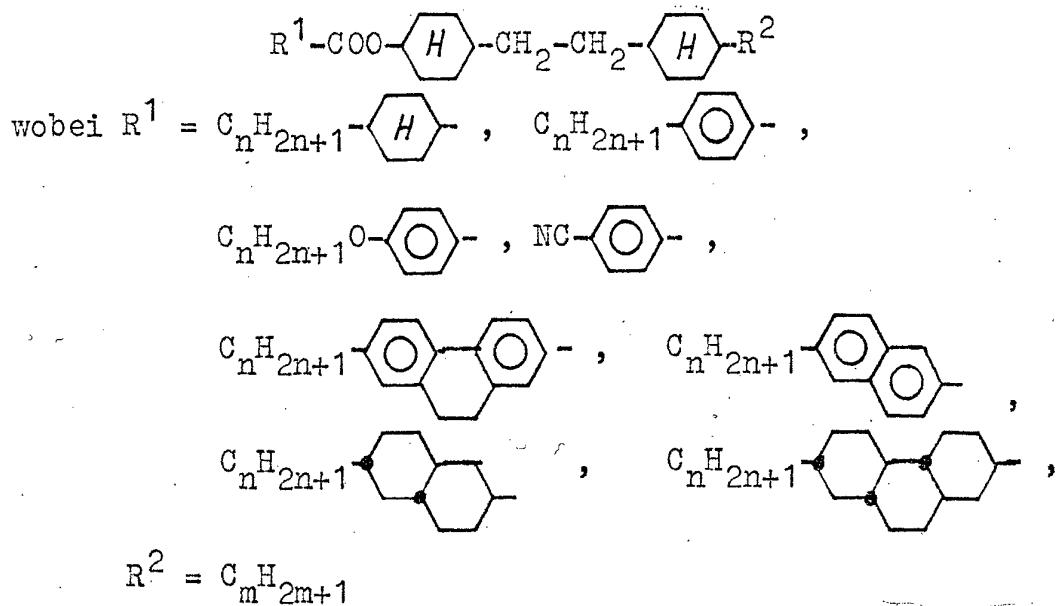
Es ist eine sehr große Zahl von kristallin-flüssigen, überwiegend nematischen Verbindungen bekannt [D. Demus, H. Demus, H. Zaschke: Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 2. Aufl. 1976]. Keine der bekannten Verbindungen besitzt in reinem Zustand solche Eigenschaften, die einen unmittelbaren Einsatz in optoelektronischen Bauelementen ermöglichen würden. Es ist jedoch bekannt, daß man durch Mischen mehrerer Verbindungen die Eigenschaften in einer Weise verändern kann, daß die Schmelz- und Klärtemperaturen, die Schwellspannung, die dielektrische und optische Anisotropie, die Viskosität und andere Eigenschaften einen Einsatz des Gemisches in optoelektronischen Bauelementen zulassen. Für die Veränderung der Eigenschaften der Gemische benötigt man immer wieder neue Komponenten, welche die Gemische in Richtung der durch die technische Weiterentwicklung geforderten Richtung verbessern. Ein wichtiges Ziel besteht darin, Mischungen mit hohen Klärtemperaturen, jedoch gleichzeitig günstigen Schaltzeiten zu erhalten. Zur Erreichung hoher Klärtemperaturen kann man Substanzen mit einem ausgedehnten linearen Ringsystem zusetzen, wobei jedoch auch die Viskositäten und damit die Schaltzeiten stark ansteigen [H. Kelker, R. Hatz: Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim 1980].

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung sind Substanzen, welche die Eigenschaften von Mischungen in Richtung hoher Klärtemperaturen bei gleichzeitig günstigen Schaltzeiten beeinflussen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden geeigneter flüssig-kristalliner Mischungskomponenten. Es wurde gefunden, daß Verbindungen der allgemeinen Formel



mit  $n, m = 1$  bis 10

bedeuten, in nematischen Gemischen in Mengen von 5 bis 40% die Klärpunkte bedeutend erhöhen, ohne die Viskosität wesentlich zu vergrößern, so daß günstige Schaltzeiten erzielt werden.

Die meisten der neuen Verbindungen sind im reinen Zustand smektisch, jedoch in geeigneten Gemischen nematisch und deshalb für optoelektronische Bauelemente, z.B. auf der Basis des TNP-Effektes, verwendbar.

Die neuen Verbindungen sind farblos und sehr stabil gegenüber Feuchtigkeit, Wärme und elektrischen Feldern.

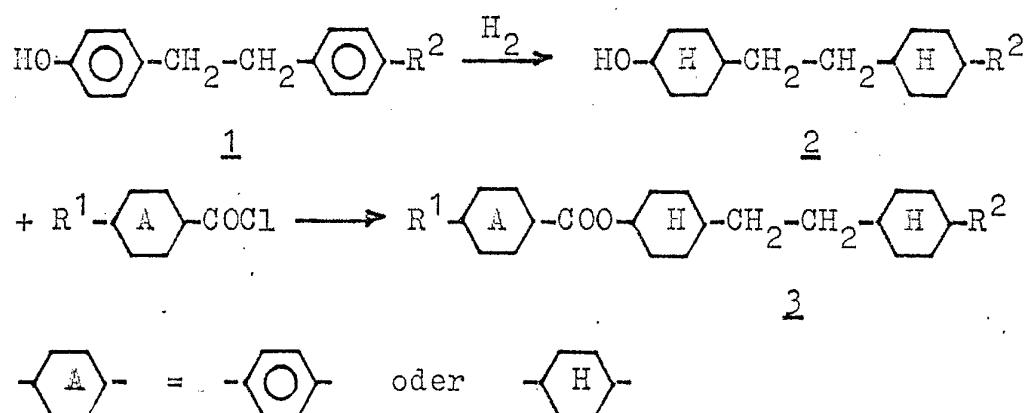
Die neuen Verbindungen werden erhalten durch Umsetzen von 4-Methoxyphenylessigsäure und Alkylbenzen sowie anschließender Reduktion zu einem substituierten Diphenylethan, das nach Etherspaltung durch Hochdruckhydrierung zunächst zu einem substituierten Di-cyclohexyl-ethan **2** hydriert und danach mit einem Säurechlorid zu einem 1-[4-Acyloxy-cyclohexyl]-2-[4-alkylcyclohexyl]-ethan **3** verestert wird.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Herstellung der Verbindungen

Die Synthese erfolgt nach folgendem Schema:



Das subst. Phenol **1** wird nach bekannten Verfahren aus 4-Methoxyphenylessigsäure und Alkylbenzenen hergestellt. Synthese des 4-(4-Pentylcyclohexyl-ethyl)-cyclohexanols **2**

Es werden 28g (0,096 mol) 4-[2-(4-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-phenol in 300 ml absolutem Alkohol gelöst und mit 50 g RANEY-Nickel versetzt. Bei 12,6 MPa (125 at) Wasserstoffdruck und 15°C wird das Produkt etwa 10 Stunden im Autoklaven geschüttelt, bis kein Druckabfall mehr zu beobachten ist. Nach Abkühlen des Reaktionsgefäßes wird der Katalysator vom Lösungsmittel abgetrennt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach fraktionierter Destillation wird eine konstant siedende, sirupartige Flüssigkeit erhalten.

Der Siedepunkt beträgt 180°C bei 0,2 Torr. Die Ausbeuten an hydriertem Produkt liegen bei 75%.

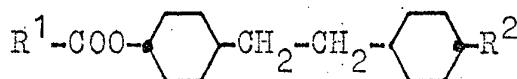
### Veresterung

2,82 g (0,01 mol) des Cyclohexanols werden in 50 ml trockenem Pyridin mit der äquimolaren Menge Säurechlorid tropfenweise versetzt. Nach gutem Rühren wird der Ansatz bei Raumtemperatur 12 h stehen gelassen, dann weitere 5 bis 6 h unter Rühren im Wasserbad erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf schwefelsaures Eiswasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet.

Die Ester **3** werden aus Methanol bis zur Konstanz der Schmelz- und Phasenübergangstemperaturen umkristallisiert.

### Beispiel 2

Tab. 1 gibt die Umwandlungstemperaturen einiger Substanzen der allgemeinen Formel



an:

Tabelle 1

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K	S <sub>B</sub>	N	is
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	44	—	126	—
2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	—	134	—
3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58	—	117	—
4	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	64	—	118	—
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	34	183	—	—
6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	40	187	—	—
7	CN-	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	103	—	143	—
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	45	169	—	—

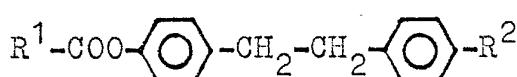
Es bedeuten: K — kristallin-fest

S<sub>B</sub> — smektisch B

N — nematisch

is — isotrop

Tabelle 2 gibt die Umwandlungstemperaturen einiger Substanzen mit der allgemeinen Formel



an:

Tabelle 2

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	K	S	N	is
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99	—	223	—
10	CN-	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	118	—	164	—
11	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O-	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	83	—	122	—

**Beispiel 3**

Die Mischung Mi 14 besitzt folgende Zusammensetzung:

4-n-Propylcyclohexancarbonsäure-4-cyanphenylester	34,5 mol-%
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4-cyanphenylester	31,0 mol-%
4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure-4-cyanphenylester	34,5 mol-%

Zu dieser Mischung wurden einige von den genannten Substanzen zugesetzt; es ergaben sich die in Tab. 3 zusammengestellten Eigenschaftsänderungen.

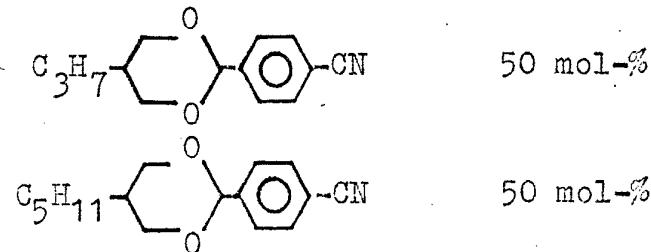
**Tabelle 3**

Verb. Nr.	mol-%	Mi 14 mol-%	Klp. [°C]	Fp. [°C]	$\eta$ [cP]	$U_o$ [v]	$\tau_E^{50}$ [ms]	$\tau_A^{50}$ [ms]	d [μm]
—	—	100	72	10-14	31,1	1,3	90	227	24
5	10	90	84		38,3	—	—	—	—
6	10	90	84		—	1,6	290	500	22,5
8	10	90	83		35,1	—	—	—	—

Es bedeuten: Klp. — Klärpunkt  
 Fp. — Schmelzpunkt  
 $\eta$  — Viskosität bei 25°C  
 $U_o$  — Schwellspannung 20°C, 500Hz  
 $\tau_E^{50}$  — Einschaltzeit  $U = 2 U_o$ , 20°C, 500Hz  
 $\tau_A^{50}$  — (Ausschaltzeit) Abklingzeit  
 d — Schichtdicke

**Beispiel 4**

Zur Überprüfung der Klärpunktterhöhung wurde zu einer Mischung Mi D, bestehend aus



10 mol-% der Substanz Nr. 5 zugegeben.

Tab. 4 zeigt das Ergebnis.

**Tabelle 4**

Verb.-Nr.	mol-%	Mi D mol-%	Klp. [°C]
—	—	100	43
5	10	90	54

Die Klärpunkte der hier untersuchten Mischungen verhalten sich entsprechend einer linearen Funktion der Konzentration.

**Beispiel 5**

Für zwei Substanzen wurden die Schmelzenthalpien bestimmt.

**Tabelle 5**

Verb.-Nr.	$\Delta_f H$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]
5	22
6	16,55

Diese sehr geringen Werte der Schmelzenthalpie bedeuten eine starke Depression der Schmelzpunkte in Gemischen und damit einen großen Existenzbereich der nematischen Phase.