

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 05 24 (P. 224457)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 31

Int. Cl.³
C09K 3/34

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Zofia Stolarzowa,
Edward Nowinowski-Kruszelnicki

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

Kompozycja ciekłokrystaliczna dla wskaźników

1

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja ciekłokrystaliczna dla wskaźników, charakteryzująca się bardzo korzystnymi własnościami elektrooptycznymi.

Praktycznie we wskaźnikach ciekłokrystalicznych wykorzystuje się głównie dwa rodzaje kompozycji ciekłokrystalicznych, charakteryzujących się bądź ujemną anizotropią dielektryczną ($\Delta E = E_{\parallel} - E_{\perp} < 0$), bądź dodatnią anizotropią dielektryczną ($\Delta E = E_{\parallel} - E_{\perp} > 0$).

Kompozycje o anizotropii ujemnej są stosowane w efekcie dynamicznego rozpraszania, lub jeżeli do kompozycji wprowadzi się dodatkowo nematyk chiralny, w efekcie dynamicznego rozpraszania z pamięcią.

Kompozycje ciekłokrystaliczne o dodatniej anizotropii dielektrycznej stosowane są do pracy na efekcie skręconego nematyka lub na efekcie przejścia fazowego cholesteryk — nematyk.

Znane są nematyczne kompozycje ciekłokrystaliczne o ujemnej anizotropii składające się z zasad Schifffa, azoksyzwiązków i estrów kwasów alkilobenzoesowych, oraz ewentualnie z nematyka chiralnego. Kompozycje te charakteryzują się małą anizotropią dielektryczną ($\Delta E \geq -0,5$) i z tego względu ich własności elektrooptyczne nie zawsze są korzystne. Tak np. napięcia przy których kompozycje te pracują na efektach dynamicznego rozpraszania lub na efektach dynamicznego rozpraszania

2

nia z pamięcią są wysokie, a uzyskiwane kontrasty niskie.

Jednym ze sposobów pozwalających polepszyć własności elektrooptyczne takich kompozycji jest wprowadzenie do nich związków z grupami funkcyjnymi o dużym momencie dipolowym, skierowanym poprzecznie do osi długiej, a więc np. związków z grupą cyjanową, nitrową lub z atomem chlorowca, zwłaszcza fluoru. Związki o takiej budowie zwiększają silnie ujemną anizotropię kompozycji ciekłokrystalicznych. Związkami o takich cechach są np. cyjanostilbeny, przytoczone w opisie patentowym ZSRR nr 507 611.

Cyjanostilbeny wykazują jednak małą trwałość chemiczną i fotochemiczną i pod działaniem światła łatwo izomeryzują do formy cis związku, która nie jest ciekłokrystaliczna. Z powyższych powodów trwałość kompozycji ciekłokrystalicznych z cyjanostilbenem jest niewielka, co praktycznie znacznie ogranicza ich użyteczność.

Znane jest również obniżenie anizotropii ujemnej w kompozycjach ciekłokrystalicznych za pomocą estrów podwójnych, takich jak np. estrów otrzymanych z kwasów alkiloksy-benzoioksy-benzoesowych (opis patentowy RFN nr 2240 864). Estrы te wykazują jednak wysokie temperatury topnienia i ograniczoną rozpuszczalność w wielu kompozycjach nematycznych, co uniemożliwia wprowadzenie ich do tych kompozycji w większych ilościach i tym samym ogranicza zmianę wartości ani-

zotropii dielektrycznej tylko do pewnego, dość ograniczonego przedziału.

Kompozycje ciekłokrystaliczne o dodatniej anizotropii dielektrycznej stosowane są do pracy na efekcie skrzyżowanego nematyka lub na efekcie przejścia fazowego cholesteryk-nematyk i winny charakteryzować się szerokim zakresem mezofazy, to jest powinny mieć niską temperaturę topnienia i wysoką temperaturę klarowania, małą lepkością. Dotychczas w tym celu stosuje się mieszaniny estrów kwasów alkilbenzoesowych i 4-cyjanofenolu. Estry te cechuje duża anizotropia dielektryczna, ale często są to tylko monotropowe nematyki, lub mają niewielki zakres mezofazy.

Stwierdzono, że dodatek odpowiednich estrów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych do dotychczas znanych kompozycji ciekłokrystalicznych bardzo skutecznie poprawia ich własności elektrooptyczne.

Kompozycja według wynalazku jako ten dodatek zawiera ester lub estry kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—10 zaś n oznacza liczbę całkowitą 1—10 lub 0, przy czym gdy $n = 1—10$ wówczas X oznacza grupy cyjanową, nitrową, alkoksylową, fenylową, atom chlorowca, korzystnie chloru, a gdy $n = 0$ wówczas X oznacza atom wodoru, grupę nitrową, alkoksylową, fenylową, atom chlorowca lub usytuowane w położeniu 2 lub 3 względem grupy mostkowej -COO-, grupy alkilową lub cyjanową. Sposób otrzymywania nowych estrów polega na estryfikacji kwasu alkilocykloheksylobenzenokarboksylowego odpowiednim fenolem np. 2-cyjano-4-alkilofenolem, p-nitrofenolem.

Związki ciekłokrystaliczne stosowane w kompozycji według wynalazku odznaczają się szczególnie korzystnymi właściwościami, nie wykazując przy tym wad związków dotychczas stosowanych. W związkach tych układ bezpośrednio połączonych pierścieni cykloheksan-benzen zapewnia cząsteczkom ciekłego kryształu sztywny i pałeczkowaty kształt, co pozwala uzyskiwać kompozycje o dużym stopniu uporządkowania, a tym samym o dobrych właściwościach kontrastowych. Jednocześnie są to związki o niskiej lepkości i dobrej rozpuszczalności w różnych klasach związków ciekłokrystalicznych. Ich temperatury topnienia są stosunkowo niskie jak na związki trójpierścieniowe, a temperatury klarowania stosunkowo wysokie. Dodatek tych związków do kompozycji ciekłokrystalicznych umożliwia uzyskanie układów o wysokich temperaturach klarowania i niskich temperaturach topnienia.

Podczas przechowywania w niskich temperaturach nie zachodzi obawa, ażeby estry te wydzieliły się z kompozycji w postaci oddzielnej fazy.

Zawartość powyższych estrów w kompozycji według wynalazku może wahać się w szerokich granicach. Mogą one stanowić zarówno podstawowy jak też tylko dodatkowy składnik kompozycji.

Estry o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym podstawnik X znajduje się w pozycji 2, a grupa C_nH_{2n+1} w pozycji 4 względem grupy COO, przy czym X, m i n mają wyżej podane znaczenia,

charakteryzują się ujemną anizotropią dielektryczną. Dodatek tych estrów do kompozycji nematycznych sprawia, że kompozycja taka nadaje się do stosowania w efekcie dynamicznego rozpraszania. Może być ona również przydatna do uzyskiwania zabarwień barwnych poprzez efekt „gość-gospodarz”, charakteryzujących się tym, że pokazywana przez wskaźnik cyfra lub figura jest barwna na bezbarwnym tle. Efekty uzyskiwane przy dodatku do kompozycji ciekłokrystalicznych wyżej wymienionych estrów są wskazane w niżej przytoczonych przykładach.

I - III.

Estry o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym podstawnik X znajduje się w pozycji 4 lub 3 względem grupy COO, a X i m mają wyżej podane znaczenia, zaś $n = O$, charakteryzują się dodatnią anizotropią dielektryczną.

Dodatek tych estrów do nematycznych kompozycji powoduje znaczne poszerzenie zakresu mezofazy tych kompozycji, a szczególnie podwyższenie ich temperatury klarowania. Parametry takich kompozycji ulegają polepszeniu również dzięki poprawie parametru uporządkowania. Kompozycje z tą grupą estrów nadają się do stosowania w efekcie skręconego nematyka lub w efekcie przejścia fazowego cholesteryk-nematyk. Efekty uzyskiwane przy dodatku do kompozycji ciekłokrystalicznych wyżej wymienionych estrów są wskazane w niżej przytoczonych przykładach. Na wstępie każdego przykładu przytoczona jest znana kompozycja ciekłokrystaliczna (A), a następnie dopiero kompozycja według wynalazku (B), to jest z dodatkiem określonego estru lub określonych estrów kwasu alkilocykloheksylobenzenokarboksylowego. Przez porównanie własności obydwu kompozycji (A) i (B) wyeksponowane jest wyraźnie działanie dodatku jako czynnika polepszającego parametry kompozycji.

Przykład I.

Kompozycja A:

4-etylo-4'-metoksyzoksyben-
zen (mieszanina izomerów) — 29,4% wagowych

4-butylo-4'-metoksyazoksyben-
zen (mieszanina izomerów) — 54,6% wagowych

4-butylo-4'heksyloazoksyben-
zen (mieszanina izomerów) — 16,0% wagowych

Zakres mezofazy: -10° do 73°C ;

anizotropia $\Delta E_{\text{sp}} = -0,1$

Kompozycja B:

Kompozycja A — 90 % wagowych

ester 2'-cyjano-4'-pentylofeny-

lowy kwasu 4-propylocyklo-

heksylobenzenokarboksylowego — 10 % wagowych

Zakres mezofazy: -2° do $82,5^{\circ}\text{C}$; wartość bezwzględna anizotropii ujemnej zwiększyła się do 0,56 ($\Delta E_{200} = -0,56$), napięcie progowe efektu dynamicznego rozproszenia obniżyło się z wartości $\sim 8\text{V}$ dla kompozycji A do wartości $\sim 6\text{V}$ dla kompozycji B.

Przykład II.

Kompozycja A:

4-metylobenzoesan 4'-heksylo-

ksyfenylu — 12,5% wagowych

5

4-pentylokarboksybenzoesan 4'-etylofenylu — 25 % wagowych
 4-butylokarboksybenzoesan 4'-heksyloksyfenylu — 25 % wagowych
 4-butylobenzoesan 4'-heksyloksyfenylu — 37,5% wagowych
 Zakres mezofazy 6–55°C;
 anizotropia $\Delta E \approx -0,28$.
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 60 % wagowych
 Mieszanina równomolowych części:
 estru 2'-cyjano-4'-butylofenylowego
 kwasu 4-propylocykloheksylobenzenokarboksylowego
 estru 2'-cyjano-4'-pentylofenylowego
 kwasu 4-propylocykloheksylobenzenokarboksylowego
 estru 2'-cyjano-4'-butylofenylowego kwasu 4-butylocykloheksylobenzenokarboksylowego
 estru 2'-cyjano-4'-pentylofenylowego kwasu 4-butylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 40 % wagowych
 Zakres mezofazy: -20° do $72,5^\circ\text{C}$;
 anizotropia $\Delta E_{200} = -1,4$.

Przykład III.

Składnik A:
 4-pentylobenzoesan 4'-butylofenylu
 Jest to związek o fazie monotropowej, temperatura klarowania $8,5^\circ\text{C}$.
 Temperatura topnienia $21,5^\circ\text{C}$.
 Kompozycja B:
 Składnik A — 20 % wagowych
 Mieszanina równomolowych części estrów kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych wymienionych w przykładzie II — 80 % wagowych
 Temperatura klarowania 84°C ;
 anizotropia ujemna $\Delta E_{200} = -1,6$.

Przykład IV.

Kompozycja A:
 4-pentylo-4'-cyjanobifenyl — 59 % wagowych
 4-heptylo-4'-cyjanobifenyl — 41 % wagowych
 Zakres mezofazy: -2° do $39,5^\circ\text{C}$;
 uzyskany kontrast wskaźnika ciekłokrystalicznego 1:10.
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 87,5% wagowych
 ester 4'-nitrofenylowy kwasu 4-pentylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 12,5% wagowych
 Zakres mezofazy: $0,5^\circ$ do 60°C ;
 uzyskany kontrast wskaźnika ciekłokrystalicznego 1:15.

Przykład V.

Kompozycja A:
 Równomolowa mieszanina zawierająca:
 4-butylobenzoesan 4'-cyjanofenylu
 4-pentylobenzoesan 4'-cyjanofenylu
 4-heksylobenzoesan 4'-cyjanofenylu

6

4-heptylobenzoesan 4'-cyjanofenylu
 Temperatura klarowania 51°C ; napięcie progowe $U_{10} = 1,9\text{V}$; czasy reakcji dla napięcia 5V w temperaturze 20°C : $T_N = 100\text{ ms}$,
 $T_Z = 1500\text{ ms}$; kontrast 1:15.
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 85 % wagowych
 ester 4'-nitrofenylowy kwasu 4-butylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 15 % wagowych
 Temperatura klarowania: 72°C ; anizotropia dodatnia $\Delta E_{200} = 22$; napięcie progowe $U_{10} = 1,2\text{ V}$;
 czasy reakcji dla napięcia 5 V: $T_N = 80\text{ ms}$,
 $T_Z = 700\text{ ms}$; kontrast 1:20.

Przykład VI.

Kompozycja A:
 4-pentylo-4'-cyjanodifenyl — 55,8% wagowych
 4-heptylo-4'-cyjanodifenyl — 35,7% wagowych
 4-pentylobenzoesan 4'-cyjanofenylu — 8,5% wagowych
 Temperatura topnienia 1°C ,
 temperatura klarowania 41°C .
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 87,1% wagowych
 ester 4'-fluorofenylowy kwasu 4-pentylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 5,1% wagowych
 ester 4'-bromofenylowy kwasu 4-pentylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 7,8% wagowych
 Temperatura topnienia -2°C ,
 temperatura klarowania 53°C .

Przykład VII.

Kompozycja A:
 4-pentylo-4'-cyjanodifenyl — 52,9% wagowych
 4-heptylo-4'-cyjanodifenyl — 34,1% wagowych
 4-heptylobenzoesan 4'-cyjanodifenylu — 13,0% wagowych
 Temperatura topnienia -1°C ,
 temperatura klarowania 42°C .
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 95,7% wagowych
 ester bifenylowy kwasu 4-pentylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 1,3% wagowych
 ester 4'-metoksyfenylowy kwasu 4-pentylocykloheksylobenzenokarboksylowego — 3,0% wagowych
 Temperatura topnienia $-1,5^\circ\text{C}$,
 temperatura klarowania 47°C .

Przykład VIII.

Kompozycja A:
 4-heptylo-4'-cyjanodifenyl — 40,62% wagowych
 4-(4'-heptylocykloheksylo)benzonitryl — 40,64% wagowych
 4-heptylobenzoesan 4'-cyjanofenylu — 18,72% wagowych
 Temperatura topnienia 6°C ,
 temperatura klarowania $52,5^\circ\text{C}$.
 Kompozycja B:
 Kompozycja A — 87,8% wagowych
 ester 4'-nitrofenylowy kwasu

4-pentylocykloheksylobenzeno-
karboksylowego — 12,2% wagowych
Temperatura topnienia 0°C,
temperatura klarowania 64°C.

Przykład IX.

Kompozycja A:

4-(4'-heptylocykloheksylo)ben-
zonitryl — 35,1% wagowych
4-heptylo-4'-cyjanodifenyl — 35,0% wagowych
4-heptylobenzoosan 4'-cyjano-
fenylu — 15,5% wagowych
ester 4'-metylofenylowy kwa-
su 4'-pentylocykloheksyloben-
zenokarboksylowego — 14,5% wagowych
Temperatura topnienia 3°C,
temperatura klarowania 67°C.

Kompozycja B:

Kompozycja A — 86,4% wagowych
ester 4'-nitrofenylowy kwasu
4-pentylocykloheksylobenze-
nokarboksylowego — 13,6% wagowych
Temperatura topnienia — 1,5°C,
temperatura klarowania 76°C.

Przykład X.

Kompozycja A:

4-metylo-4'-propyloazoksyben-
zen — 21,02% wagowych
4-propylo-4'-pentyloazoksy-
benzen — 27,62% wagowych
4-propylo-4'-propyloazoksy-
benzen — 11,85% wagowych
4-propylo-4'-butyloazoksy-
benzen — 13,45% wagowych
4-propylo-4'-heksyloazoksy-
benzen — 13,62% wagowych
4-etylo-4'-pentyloazoksyben-
zen — 12,44% wagowych
Temperatura klarowania 52°C, anizotropia przeni-
kalności elektrycznej $\Delta E_{200} = 0,6$, napięcie progowe
w 20°C dla efektu skręconego nematyka.
 $U_{10}\% > 2V$, $U_{90}\% > 4V$

Kompozycja B:

Kompozycja A — 70 % wagowych
4-metylobenzoosan — 4,1% wagowych
4-nitrofenylu — 4,1% wagowych
4-propylobenzoosan — 13,4% wagowych
4'-nitrofenylu — 13,4% wagowych

ester 4'-nitrofenylowy kwasu
pentylocykloheksylobenzeno-
karboksylowego — 6,4% wagowych
ester 3'-nitrofenylowy kwasu
pentylocykloheksylobenzeno-
karboksylowego — 6,1% wagowych
Temperatura klarowania 64°C, $\Delta E_{200} = +12,5$ na-
pięcie progowe w 20°C dla efektu skręconego ne-
matyka $U_{10}\% = 1,4V$, $U_{90}\% = 1,7V$

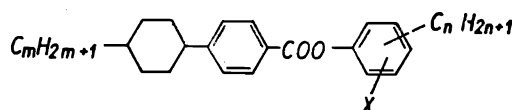
Przykład XI.

Kompozycja A:

4-(4'-pentylocykloheksylo)
benzonitryl — 29,41% wagowych
4-butylobenzoosan — 13,31% wagowych
4'-cyjanofenylu — 13,99% wagowych
4-pentylobenzoosan — 13,99% wagowych
4'-cyjanofenylu — 14,65% wagowych
4-heptylobenzoosan — 15,33% wagowych
4'-cyjanofenylu — 13,31% wagowych
4-cyjanobenzoosan — 13,31% wagowych
4'-butylofenylu — 13,31% wagowych
Temperatura klarowania 53°C.
Kompozycja B:
Kompozycja A — 84,0% wagowych
ester 4-nitrofenylowy kwasu
4-pentylocykloheksylobenze-
nokarboksylowego — 15 % wagowych
pentyloksybenzoosan — 15 % wagowych
4-nitrofenylu — związek
optycznie czynny — 1 % wagowy
Temperatura klarowania 72°C.

Zastrzeżenie patentowe

Kompozycja ciekłokrystaliczna dla wskaźników,
znamienna tym, że zawiera dodatek co najmniej
jednego estru kwasu alkilocykloheksylobenzenokar-
boksylowego o wzorze przedstawionym na rysunku,
w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—10, zaś n
oznacza liczbę całkowitą 1—10 lub 0, przy czym
gdy n = 1—10 wówczas X oznacza grupę cyjano-
wę, nitrową, alkoksylową, fenyłową, atom chlorow-
ca, korzystnie chloru, a gdy n = 0, wówczas X
oznacza atom wodoru, grupę nitrową, alkoksylową,
fenyłową, atom chlorowca lub usytuowane w poło-
żeniu 2 lub 3 względem grupy mostkowej -COO-
grupy alkilową lub cyjanową.



Wzór