



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 24.07.79 (P. 217 320)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 10.07.81

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

Int. Cl.  
C09K 3/34



Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Zofia Stolarz, Jerzy Zieliński,  
Jerzy Dziaduszek

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

### Kompozycja ciekłokrystaliczna dla wskaźników pracujących na efektach polowych

1

Przedmiotem wynalazku są kompozycje ciekłokrystaliczne dla wskaźników pracujących na efektach polowych, charakteryzujące się szerokim zakresem mezofazy (od  $-20$  do  $70^{\circ}\text{C}$ ), a poza tym wykazujące niski próg napięciowy, jak też krótkie

czaszy reakcji na narastanie i zanik pola elektrycznego. Pojedyncze związki ciekłokrystaliczne zwykle charakteryzują się małym zakresem mezofazy, położonym najczęściej powyżej temperatury  $30^{\circ}\text{C}$ , a przy zmianach temperatury wykazują dużą zmienność parametrów elektrooptycznych. Cechy te powodują, że w praktyce nie stosuje się indywidualnych związków ciekłokrystalicznych ale układy stanowiące mieszaniny tych związków.

Tak więc znane jest otrzymywanie niskotopliwych układów eutektycznych na drodze zmieszania ze sobą w odpowiednich stosunkach wagowych kilku związków ciekłokrystalicznych. Dolny zakres mezofazy mieszaniny eutektycznej leży poniżej temperatury topnienia składnika najniższej topliwego, natomiast górna temperatura mezofazy, to jest temperatura przejścia z cieczy nematycznej do cieczy izotropowej, nazywana temperaturą klarowania, jest w przybliżeniu średnią temperaturą klarowania poszczególnych składników. Przez odpowiednie zestawienie składników danej mieszaniny eutektycznej można więc uzyskać układ o pożądanym, poszerzonym zakresie mezofazy. Odpowiedni zakres mezofazy jest jednak tylko jednym z wielu

2

parametrów, które powinny wykazywać kompozycje ciekłokrystaliczne.

W celu więc uzyskania kompozycji, która dodatkowo charakteryzowałaby się, np. wysoką odpornością na długotrwałe działanie pola elektrycznego, czy też wykazywała niskie progi napięciowe, konieczne było dotychczas eksperymentalne dobieranie składu tych kompozycji.

Stwierdzono, że przez dobór związków ciekłokrystalicznych o określonych właściwościach, można wpływać nie tylko na zakres mezofazy ale również na szereg innych ważnych parametrów otrzymywanej kompozycji ciekłokrystalicznej. Właśnie odkrycie zależności między właściwościami składników danej kompozycji, a właściwościami produktu finalnego, to jest kompozycji ciekłokrystalicznej stało się podstawą niniejszego wynalazku.

Kompozycja według wynalazku stanowi układ trój- lub korzystniej czteroskładnikowy, w którym każdy ze składników, stanowiący indywidualny związek chemiczny lub mieszaninę związków z określonej grupy połączeń chemicznych, winien wykazywać określone właściwości. Właściwości danego składnika rzutują bowiem na właściwości otrzymywanej kompozycji.

Kompozycja według wynalazku zawiera jako jeden ze składników związek lub korzystnie związki o wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową  $\text{C}_{1-8}$ , a A ozna-

cza mostek o wzorze 4 lub 5, jako drugi składnik związek lub korzystnie związki o wzorze 2, w którym R oznacza grupy alkilową, alkoksylową, alkoksykarboksylową, alkilokarboksylową, alkilokarbonylową zawierające 1—8 atomów węgla w łańcuchu, X oznacza grupę cyjanową lub nitrową, a B stanowi mostek o wzorze 4, 5, 6 lub 7, jako trzeci składnik związek lub korzystnie związki o wzorze 3, w którym R i R' są jednakowe lub korzystnie różne i oznaczają grupy alkoksylową, alkoksykarboksylową, alkilokarboksylową zawierające 1—8 atomów węgla w łańcuchu, a D oznacza mostek o wzorze 4, 5, 6 lub 7, z tym, że gdy w związku o wzorze 3 podstawniki R i R' są różne, wówczas jeden z tych podstawników może oznaczać również grupę alkilową  $C_{1-8}$  lub też obydwa podstawniki R i R' mogą oznaczać różne grupy alkilowe  $C_{1-8}$ , jednak pod warunkiem, że D oznacza wyłącznie mostek o wzorze 6 lub 7.

Kompozycja według wynalazku korzystnie zawiera jeszcze czwarty składnik w postaci związku optycznie czynnego (chiralnego). Jako związki chiralne wchodzi w rachubę analogi chiralne związków o wzorze 1, 2 lub 3, w którym R oznacza grupy o wzorze 8, 9, 10 lub 11, a pozostałe symbole R', X, A, B i D mają wyżej przytoczone (dla tych związków) znaczenie. Jako czwarty składnik mogą być zastosowane również pochodne cholesterolu.

Przykłady związków o wzorze 1, szczególnie korzystnych do sporządzania kompozycji ciekłokrystalicznych przedstawione są w tabeli 1.

Wymienione w niej związki charakteryzują się niedużą dodatnią anizotropią dielektryczną ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} \geq 0$ ).

Wchodzący w skład kompozycji według wynalazku składnik o wzorze 1, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie, może zawierać jeden lub kilka niesymetrycznych lub symetrycznych 4,4'-dualkiloazoksybenzenów. Korzystne jest jednak, gdy składnik ten zawiera jednocześnie symetryczne i niesymetryczne dualkiloazoksybenzeny w rodzaju, np. 4-etylo-4'-alkiloazoksybenzenów lub 4-metylo-4'-alkiloazoksybenzenów (patrz tabela 1, związki o liczbie porządkowej 4—15) są związkami ciekłokrystalicznymi mającymi najniższe temperatury topnienia z dotychczas znanych ciekłokrystalicznych azoksyzwiązków (patrz opis patentowy nr 107 551) i charakteryzują się szerokim zakresem mezofazy.

Ze względu na stosunkowo mały ciężar cząsteczkowy zapewniają one kompozycji niską lepkość i przeciwdziałają tendencjom do tworzenia struktur smektycznych w niskich temperaturach, co korzystnie wpływa na czasy reakcji w niskich temperaturach. Ze względu na tę cechę nadają się one do rozszerzania dolnego zakresu mezofazy kompozycji, nie powodując znacznego obniżenia temperatury klarowania. Dalsze podwyższenie temperatury klarowania można uzyskać przez zastąpienie części niesymetrycznych azoksyzwiązków symetrycznymi dualkiloazoksybenzenami, takimi jak np. związek 2 lub 3 przytoczony w tabeli 1. (Te symetryczne azoksyzwiązki wykazują bowiem nieco wyższe tem-

Tabela 1

| Lp. | Związek                                                            | Zakres mezofazy [°C] |
|-----|--------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1.  | 4,4'-dwubutyloazoksybenzen                                         | 21,5—31,5            |
| 2.  | 4,4'-dwupentyloazoksybenzen                                        | 24,5—67,5            |
| 3.  | 4,4'-dwuheksyloazoksybenzen                                        | 25,5—54              |
| 4.  | 4-etylo-4'-pentyloazoksybenzen<br>4-pentylo-4'-pentyloazoksybenzen | 5,0—40,5             |
| 5.  | 4-etylo-4'-heksyloazoksybenzen<br>4-heksylo-4'-etyloazoksybenzen   | 9,5—31,5             |
| 6.  | 4-etylo-4'-heptyloazoksybenzen<br>4-heptylo-4'-etyloazoksybenzen   | 8,0—44,5             |
| 7.  | 4-etylo-4'-oktyloazoksybenzen<br>4-oktylo-4'-etyloazoksybenzen     | 10,5—42              |
| 8.  | 4-etylo-4'-nonyloazoksybenzen<br>4-nonylo-4'-etyloazoksybenzen     | 21,0—49,5            |
| 9.  | 4-metylo-4'-etyloazoksybenzen<br>4-etylo-4'-metyloazoksybenzen     | 47—(29) **           |
| 10. | 4-metylo-4'-propyloazoksybenzen<br>4-propylo-4'-etyloazoksybenzen  | 7,0—47,5             |
| 11. | 4-metylo-4'-pentyloazoksybenzen<br>4-pentylo-4'-metyloazoksybenzen | 22,5—53,5            |
| 12. | 4-metylo-4'-heksyloazoksybenzen<br>4-heksylo-4'-metyloazoksybenzen | 22,5—44,5            |
| 13. | 4-metylo-4'-heptyloazoksybenzen<br>4-heptylo-4'-metyloazoksybenzen | 32,0—56,0            |
| 14. | 4-metylo-4'-oktyloazoksybenzen<br>4-oktylo-4'-metyloazoksybenzen   | 27,5—51,0            |
| 15. | 4-metylo-4'-nonyloazoksybenzen<br>4-nonylo-4'-metyloazoksybenzen   | 35,5—60,0            |

peratury klarowania od pozostałych przedstawicieli tej grupy związków.)

Jak już wyżej wspomniano, jako drugi składnik kompozycji według wynalazku stosuje się związek lub związki o wzorze 2, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie. Przykłady związków o wzorze 2 przytoczone są w tabeli 2.

Tabela 2

| Lp. | Związek                                    | Zakres mezofazy [°C] |
|-----|--------------------------------------------|----------------------|
| 16. | 4-butylobenzoesan-4'-cyjanofenylu          | 67—(41) **           |
| 17. | 4-pentylobenzoesan-4'-cyjanofenylu         | 59—(57) **           |
| 18. | 4-heksylobenzoesan-4'-cyjanofenylu         | 44,5—46,7            |
| 19. | 4-heptylobenzoesan-4'-cyjanofenylu         | 43,5—58              |
| 20. | 4-oktylobenzoesan-4'-cyjanofenylu          | 46,5—53              |
| 21. | 4-cyjanobenzoesan-4'-butylofenolu          | 74—(60,9) **         |
| 22. | 4-pentylokarboksybenzoesan-4'-cyjanofenylu | 68—96                |
| 23. | 4-metylobenzoesan-4'-nitrofenylu           | 120,5 *              |
| 24. | 4-propylobenzoesan-4'-nitrofenylu          | 60 *                 |
| 25. | 4-pentylokarboksybenzoesan-4'-nitrofenylu  | 77,5—79,5            |
| 26. | 4-etyloksy-4'-cyjanoazoksybenzen           | 146,5—173            |
| 27. | 4-pentyloksy-4'-cyjanoazoksybenzen         | 84—141,5             |
| 28. | 4-heptyloksy-4'-cyjanoazoksybenzen         | 68—130,5             |
| 29. | 4-pentyloksykarboksy-4'-cyjanoazoksybenzen | 96,5—146             |
| 30. | 4-propylo-4'-cyjanoazoksybenzen            | 63—127               |
| 31. | 4-metylo-4'-cyjanoazoksybenzen             | 134—(132,5) **       |

\* — temperatura topnienia, \*\* — faza monotropowa

Wyżej wymienione związki charakteryzują się bardzo dużą dodatnią anizotropią dielektryczną ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} \geq 15$ ) i nadają kompozycji ciekłokrystalicznej odpowiednią dla efektów polowych dodatnią wartość anizotropii dielektrycznej. Są one również odpowiedzialne za niskie progi napięciowe kompozycji według wynalazku.

Zalecanymi związkami do utworzenia składnika drugiego są cyjanoestry i nitroestry z grupą nitrową lub cyjanową w położeniu para względem mostka estrowego lub związki azoksy z grupą cyjanową w analogicznym położeniu do mostka azoksy. Są to związki mające stosunkowo wysokie temperatury topnienia i same między sobą nie dają niskotopliwych kompozycji.

Estry w stosunku do pozostałych związków typowanych jako drugi składnik kompozycji mają tę zaletę, że zwiększają odporność azoksyzwiązków na promieniowanie ultrafioletowe. Szczególnie korzystna jest przy tym obecność w składniku drugim 4-propylobenzoesanu-4'-nitrofenylu i/lub 4-pentylokarboksybenzoesanu-4'-nitrofenylu (związki o liczbie porządkowej 24 i 25).

Jako trzeci składnik kompozycji według wynalazku wchodzi w rachubę związek lub związki o wzorze 3, w którym wszystkie podstawniki mają wyżej podane znaczenie. Przedstawiciele tej grupy związków przytoczone są w tabeli 3.

Tabela 3

| Lp. | Związek                                                                  | Zakres mezofazy [°C] |
|-----|--------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 32. | 4-metoksy-4'-etyloazoksybenzen<br>4-etylo-4'-metoksyazoksybenzen         | 35—70,5              |
| 33. | 4-metoksy-4'-butyloazoksybenzen<br>4-butylo-4'-metoksyazoksybenzen       | 24—75                |
| 34. | 4-heksyloksy-4'-butyloazoksybenzen<br>4-butylo-4'-heksyloksyazoksybenzen | 26,5—92,5            |
| 35. | 4-butylobenzoesan-4'-heksyloksyfenylu                                    | 28—48,5              |
| 36. | 4-metoksybenzoesan-4'-heksyloksyfenylu                                   | 52,5—79              |
| 37. | 4-pentylokarboksybenzoesan-4'-etylofenylu                                | 27—38                |
| 38. | 4-butylobenzoesan-4'-oktyloksyfenylu                                     | 43—50                |
| 39. | 4-butylokarboksybenzoesan-4'-heksyloksyfenylu                            | 47—85                |
| 40. | 4-pentylokarboksybenzoesan-4'-heksyloksyfenylu                           | 49—86,5              |

Wszystkie związki z wyżej omawianej grupy charakteryzują się niedużą ujemną anizotropią dielektryczną. Zastosowane w kompozycji według wynalazku zapewniają one dodatkowo poprawę

temperatury klarowania jak też, co jest bardzo istotne, pozwalają regulować czas zaniku odpowiedzi optycznej. Mechanizm działania tych związków o niedużej ujemnej anizotropii dielektrycznej można wyjaśnić następująco.

W urządzeniach wykorzystujących kompozycje ciekłokrystaliczne o dodatniej anizotropii dielektrycznej, warstwy ciekłego kryształu w nieobecności pola elektrycznego są uporządkowane homogenne, tj. długie osie cząsteczek leżą w płaszczyznach prawie równoległych do ścian komórki, przy czym w efekcie twist poszczególne warstwy są jeszcze dodatkowo skręcane, co jest wywołane skróceniem powierzchni elektrod o kąt  $\leq \frac{\pi}{2}$ .

Równoległe uporządkowanie cząsteczek, co przedstawiono na rysunku na fig. 1, uzyskuje się przez odpowiednią obróbkę mechaniczną powierzchni elektrod (rabingowanie), napylanie warstw orientujących pod odpowiednim kątem, lub obróbkę mechaniczną modyfikującą własności powierzchni. Po przyłożeniu pola elektrycznego cząsteczki przeorientowują się starając się ułożyć długą oś w kierunku zgodnym z kierunkiem sił pola elektrycznego. To przeorientowanie rozpoczyna się od środka i przenosi się do ścianek, przy czym przy ściankach pozostaje cienka warstwa cząsteczek zorientowanych równolegle, co spowodowane jest siłami przyczepienia cząsteczek z powierzchnią szkła (elektrod). Cząsteczki częściowo przeorientowane przedstawiono na rysunku za pomocą fig. 2. Na granicy warstwy zorientowanej równolegle i prostopadle powstaje znaczna deformacja i działające tam siły sprężystości są odpowiedzialne za powrót warstwy do uporządkowania homogennego po wyłączeniu pola (stałe sprężystości określają czas relaksacji układu i określają czas reakcji na zanik pola elektrycznego). Przeorientowanie warstwy po wyłączeniu pola zaczyna się od warstw przybrzeżnych.

Czas potrzebny na przeorientowanie warstwy z ułożenia homogennego do ułożenia homotropowego można łatwo regulować przez zmianę wielkości anizotropii  $\Delta\epsilon$  i wartością napięcia sterującego. Zwiększając  $\Delta\epsilon$  i  $\Delta V$  zmniejsza się czasy reakcji ( $T_N$ ). Natomiast czas zaniku odpowiedzi optycznej po wyłączeniu pola czyli przeorientowaniu układu z ułożenia homotropowego w homogenne jest w zasadzie określany przez stałe sprężystości i lepkość układu. Obecny w kompozycji według wynalazku składnik o niewielkiej ujemnej anizotropii dielektrycznej wprowadzany w ilości do kilkunastu procent nie zmienia w istotny sposób wypadkowej dodatniej anizotropii dielektrycznej kompozycji ciekłokrystalicznej.

Natomiast dzięki jego obecności naturalnie istniejące fluktuacje stężenia wytwarzają w objętości warstwy ciekłego kryształu lokalne mikroobszary charakteryzujące się ujemną anizotropią, w których cząsteczki starają się ustawić prostopadle do linii sił pola elektrycznego i tym samym stanowią zarodek przyszłego homogennego ustawienia warstwy.

W związku z tym po wyłączeniu pola zmiana ułożenia cząsteczek rozpoczynająca się od warstw przyściennych jest znacznie ułatwiona. Ponadto

obecność związku o ujemnej anizotropii zwiększa grubość nieprzeorientowanej warstwy przyściennej i siły sprężystości istniejące na granicy warstwy przeorientowanej i nieprzeorientowanej są większe. Oba wymienione efekty są odpowiedzialne za skrócenie czasu relaksacji przeorientowania warstwy, a tym samym i za skrócenie czasu reakcji na wyłączenie pola elektrycznego.

W celu uzyskania kompozycji według wynalazku o dużej jednorodności optycznej, korzystne jest wprowadzenie do niej czwartego składnika w postaci związku optycznie czynnego (chiralnego), np. pochodnej cholesterolu lub korzystniej związku chiralnego, należącego do grupy związków przedstawionych wzorami 1—3, w których symbole A, B, D, R' i X mają wyżej podane znaczenie a R we wszystkich związkach oznacza rodnik zawierający niesymetryczny atom węgla o wzorach 8—11.

Związki stosowane jako czwarty składnik, przytoczone są przykładowo w tabeli 4.

Tabela 4

| Lp. | Nazwa związku                                          | Zakres mezofazy [°C] |
|-----|--------------------------------------------------------|----------------------|
| 41. | 4-/2-metylobutylo/-4'-heksyloksyazoksybenzen           | 24—28                |
| 42. | 4-/2-metylobutyloksy/-4'-butyloazoksybenzen            | 10—39                |
| 43. | 4-/2-metylobutyloksy-karboksy/-4'-cyjanoazoksybenzen   | 92—116               |
| 44. | 4-/2-metylobutyloksy-karboksybenzoesan/-4'-nitrofenylu | 63*                  |
| 45. | 4-/2-metylobutyloksy-karboksy/-4'-cyjanodwufenyl       | 68—68,5*             |
| 46. | chlerek cholesterylu                                   | 97—(62)**            |
| 47. | nononian cholesterylu                                  | 78,5—90              |

\* — temperatura topnienia, \*\* — faza monotropowa

Obecność w kompozycji związku optycznie czynnego powoduje, że kompozycja ta stosowana szczególnie w efekcie skręconego nematyka uzyskuje większą jednorodność optyczną. Warstwa ciekłego kryształu staje się jednorodnie prawo- lub lewoskrętna w całej objętości w zależności od cech chiralnych ciekłego kryształu i tym samym zanika tekstura mozaikowa od różnie zorientowanych obszarów. Obecność związku chiralnego może również korzystnie zmieniać czasy relaksacji. Przeorientowanie warstwy ciekłego kryształu po wyłączeniu pola zachodzi zwykle szybciej, ponieważ istnieją wewnętrzne siły w objętości dążące do odtworzenia struktury spirali charakterystycznej dla homogennego uporządkowania.

Obecność związku optycznie czynnego nie jest konieczna w kompozycji według wynalazku, ale jej nieznaczny dodatek w ilości do 5% wagowych poprawia wyraźnie właściwości tej kompozycji.

Skład ilościowy kompozycji według wynalazku dobiera się korzystnie tak, ażeby zawartość składnika pierwszego wynosiła 20–60% wagowych, składnika drugiego 10–60% wagowych, składnika trzeciego 5–30% wagowych, a składnika czwartego 0–5% wagowych.

Praktyczny wpływ poszczególnych składników kompozycji według wynalazku na właściwości elektrooptyczne tej kompozycji ilustruje niżej przytoczona tabela 5.

Tabela 5

| Napięcie<br>[V] | Kompozycja     |                |                |                |                |                |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                 | a+b            |                | a+b+c          |                | a+b+c+d        |                |
|                 | 1,0            |                | 1,2            |                | 1,4            |                |
| progowe →       |                |                |                |                |                |                |
| pracy<br>↓      | T <sub>N</sub> | T <sub>Z</sub> | T <sub>N</sub> | T <sub>Z</sub> | T <sub>N</sub> | T <sub>Z</sub> |
|                 | [ms]           |                | [ms]           |                | [ms]           |                |
| 3               | 400            | 500            | 500            | 350            | 300            | 250            |
| 5               | 100            | 500            | 130            | 350            | 100            | 250            |
| 8               | 35             | 500            | 50             | 350            | 35             | 250            |
| 10              | 15             | 500            | 30             | 350            | 20             | 250            |
| 15              | 5              | 500            | 12             | 350            | 10             | 250            |

Z tabeli tej wynika jak zmieniają się czasy reakcji T<sub>N</sub> na włączanie pola elektrycznego i czasy zaniku odpowiedzi optycznej (T<sub>Z</sub>) po wyłączeniu pola elektrycznego, w temperaturze 25°C, w przypadku wprowadzenia do składnika pierwszego kompozycji według wynalazku, kolejno składników drugiego, trzeciego i czwartego.

Badaniu poddano kompozycję wytworzoną z następujących składników:

Składnik pierwszy /a/: 1 mol 4-etylo-4'-pentyloazoksybenzenu, 1 mol 4-etylo-4'-oktyloazoksybenzenu, 1 mol 4,4'-dwupentyloazoksybenzenu.

Składnik drugi /b/: 1 mol 4-n-butylobenzoesan-4'-cyjanofenyli, 1 mol 4-n-pentylobenzoesan-4'-cyjanofenyli, 1 mol 4-n-heksylobenzoesan-4'-cyjanofenyli, 1 mol 4-cyjanobenzoesan-4'-butylofenyli.

Składnik trzeci /c/: 29,4 cz.wag. 4-etylo-4'-metoksyzoksybenzenu, 54,6 cz.wag. 4-butylo-4'-metoksyzoksybenzenu, 16 cz.wag. 4-butylo-4'-heksyloksyazoksybenzenu.

Składnik czwarty /d/: 4-2-metylobutyloksykarboksy/-4'-cyjanoazoksybenzen.

Kompozycję wytwarzano przez zmieszanie równych części składnika a ze składnikiem b i następnie wprowadzenie do uzyskanej mieszaniny najpierw 20 części wagowych składnika c a potem 0,5 mola składnika d. Przytoczone w tabeli 5 wyniki wskazują, że wprowadzenie składnika c do kompozycji a+b istotnie zmienia czas T<sub>Z</sub>.

Na wykresach przedstawionych na fig. 3 i 4 podano zależność między czasem reakcji i temperaturą pracy wskaźnika z kompozycją ciekłokrystaliczną dwuskładnikową (a+b), trójskładnikową (a+b+c) i czteroskładnikową (a+b+c+d) o składzie takim jak w tabeli 5, przy tym samym napię-

ciu 5 V. Wykres na fig. 3 ilustruje przy tym czas narastania odpowiedzi optycznej na włączanie pola elektrycznego (T<sub>N</sub>) a wykres na fig. 4 czas zaniku odpowiedzi optycznej przy wyłączeniu pola (T<sub>Z</sub>).

Charakteryzując ogólnie kompozycje według wynalazku należy stwierdzić, że wykazują one szeroki zakres mezofazy, w wielu przypadkach między -20 i 60°C i umożliwiają efektywne działanie wskaźników co najmniej w zakresie 0–50°C. Mają one dużą dodatnią anizotropię dielektryczną, którą można łatwo regulować, wysoką odporność chemiczną, są odporne na działanie światła, na długotrwałe działanie pola elektrycznego, mają niskie progi napięciowe i stosunkowo krótkie czasy reakcji (T<sub>N</sub>) na włączanie pola i krótkie czasy zaniku odpowiedzi optycznej (T<sub>Z</sub>) po wyłączeniu pola elektrycznego.

Czas ten można regulować, co stanowi istotne wzbogacenie dotychczasowego stanu techniki. Dodatkowo warto podkreślić, że czasy reakcji kompozycji według wynalazku w niskich temperaturach nie różnią się znacznie od czasów mierzonych w temperaturze 25°C.

Niżej przytoczone przykłady ilustrują bliżej skład kompozycji według wynalazku, nie stanowią jednak ograniczenia istoty zgłoszonego rozwiązania.

W przykładach składniki pierwszy do czwartego określono odpowiednio jako składniki a, b, c, d, a zastosowane w kompozycjach związki określono powołując się na odpowiednie liczby porządkowe związków podanych w tabelach 1–4.

## Przykład I.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 1       | 15,73    |
|          | 2       | 17,15    |
|          | 7       | 15,02    |
| b        | 23      | 5,99     |
|          | 24      | 21,96    |
|          | 25      | 3,99     |
| c        | 32      | 9,46     |
|          | 33      | 10,5     |
| d        | 46      | 0,2      |

## Przykład II.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 2       | 25,67    |
|          | 4       | 11,24    |
|          | 7       | 12,83    |
| b        | 16      | 8,40     |
|          | 17      | 8,81     |
|          | 18      | 9,23     |
|          | 21      | 8,40     |
|          | 35      | 5,60     |
| c        | 36      | 1,86     |
|          | 37      | 3,37     |
|          | 39      | 3,37     |
| d        | 43      | 0,5      |

Temperatura klarowania 49,5°C, nie krzepnie w ciągu 24 godzin w temperaturze -20°C, napięcie progowe  $U_p=1,4$  V,  $T_N=25$  ms [5V],  $T_N=3$  ms (15 V),  $T_Z=240$  ms. (przykład I)

Temperatura klarowania 52,5°C, nie krzepnie w ciągu 24 godzin w temperaturze -20°C, napięcie progowe  $U_p=1,45$  V,  $T_N=100$  ms (5 V),  $T_N=8$  ms (15 V),  $T_Z=450$  ms, anizotropia dielektryczna  $\Delta\epsilon=8,8$ .

Przykład III.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 2       | 24,72    |
|          | 4       | 10,82    |
|          | 7       | 12,36    |
| b        | 23      | 5,99     |
|          | 24      | 21,96    |
|          | 25      | 3,99     |
| c        | 32      | 9,46     |
|          | 33      | 10,50    |
| d        | 43      | 0,2      |

Temperatura klarowania 55°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin, napięcie progowe  $U_p=1,5$  V,  $T_N=100$  ms (5 V),  $T_N=5$  ms (15 V),  $T_Z=100$  ms.

Przykład IV.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 2       | 20,55    |
|          | 4       | 8,99     |
|          | 7       | 10,27    |
| b        | 16      | 9,59     |
|          | 17      | 10,07    |
|          | 18      | 10,55    |
|          | 21      | 9,59     |
| c        | 33      | 10,86    |
|          | 32      | 5,85     |
|          | 34      | 3,18     |
| d        | 43      | 0,5      |

Temperatura klarowania 55,5°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin, napięcie progowe  $U_p=1,4$  V,  $T_N=130$  ms (5 V),  $T_N=10$  ms (15 V),  $T_Z=250$  ms,  $\Delta\epsilon=8,65$ .

Przykład V.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 1       | 4,02     |
|          | 2       | 40,20    |
|          | 4       | 4,02     |
| b        | 23      | 5,91     |
|          | 24      | 21,68    |
|          | 25      | 3,94     |
| c        | 32      | 6,92     |
|          | 33      | 12,81    |
| d        | 43      | 0,5      |

Temperatura klarowania 58°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin, napięcie progowe  $U_p=1,3$  V,  $T_N=75$  ms (5 V),  $T_N=2$  ms (15 V),  $T_Z=400$  ms.

Przykład VI.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 1       | 3,98     |
|          | 2       | 39,80    |
|          | 4       | 3,98     |
| b        | 23      | 5,97     |
|          | 24      | 21,90    |
|          | 25      | 3,98     |
| c        | 32      | 5,85     |
|          | 33      | 10,86    |
|          | 34      | 3,18     |
| d        | 43      | 0,5      |

Temperatura klarowania 59°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin, napięcie progowe  $U_p=1,6$  V,  $T_N=10$  ms (5V),  $T_N=1$  ms (15V),  $T_Z=60$  ms.

Przykład VII.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 2       | 30,82    |
|          | 4       | 13,49    |
|          | 7       | 15,40    |
| b        | 28      | 9,95     |
|          | 29      | 7,46     |
|          | 22      | 7,46     |
| c        | 35      | 5,60     |
|          | 36      | 1,86     |
|          | 37      | 3,73     |
|          | 39      | 3,73     |
| d        | 43      | 0,5      |

Temperatura klarowania 70,5°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin.

Przykład VIII.

| Składnik | Związek | % wagowy |
|----------|---------|----------|
| a        | 10      | 17,28    |
|          | 11      | 9,93     |
|          | 4       | 10,06    |
|          | 6       | 11,01    |
|          | 7       | 6,60     |
| b        | 17      | 6,88     |
|          | 19      | 7,54     |
|          | 24      | 6,68     |
|          | 25      | 2,09     |
|          | 22      | 1,97     |
| c        | 33      | 9,6      |
|          | 32      | 4,25     |
|          | 34      | 5,49     |
| d        | 43      | 1,06     |

Temperatura klarowania 58°C, nie krzepnie w temperaturze -20°C w ciągu 24 godzin, napięcie progowe  $U_p=1$  V,  $T_N=90$  ms (5 V),  $T_N=7,5$  ms (15 V),  $T_z=250$  ms.

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja ciekłokrystaliczna dla wskaźników pracujących na efektach polowych, **znamienny tym**, że stanowi układ trój- lub korzystnie czteroskładnikowy i jako składnik pierwszy zawiera związek lub korzystnie związki o wzorze 1, w którym R i R' są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową  $C_{1-8}$ , a A oznacza mostek o wzorze 4 lub 5, jako składnik drugi zawiera związek lub korzystnie związki o wzorze 2, w którym R oznacza grupy alkilową, alkoksylową, alkoksykarboksylową, alkilokarboksylową zawierające 1-8 atomów węgla w łańcuchu, X oznacza grupę cyjanową lub nitrową, a B oznacza mostek o wzorze 4, 5, 6 lub 7, jako składnik trzeci zawiera związek lub korzystnie związki o wzorze 3, w którym R i R' są jednakowe lub korzystnie różne i oznaczają grupy alkoksylową, alkoksykarboksylową, alkilokarboksylową zawierające 1-8 atomów węgla w łańcuchu, a D oznacza mostek o wzorze 4, 5, 6 lub 7, z tym, że gdy w związku o wzorze 3 podstawniki R i R' są różne, wówczas jeden z tych podstawników może oznaczać również grupę alkilową  $C_{1-8}$  lub też obydwa podstawniki R i R' mogą oznaczać różne grupy alkilowe  $C_{1-8}$ , jednak pod warunkiem, że D oznacza wyłącznie mostek

o wzorze 6 lub 7, i korzystnie jako składnik czwarty zawiera związek chiralny.

2. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako związek chiralny zawiera analog chiralny związku o wzorze 1, 2 lub 3, w którym R oznacza grupę o wzorach 8, 9, 10 lub 11, a pozostałe symbole R', X, A, B i D mają takie znaczenie jak przytoczono dla tych związków w zastrz. 1.

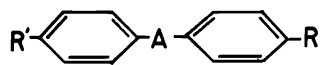
3. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako składnik pierwszy zawiera jeden lub kilka niesymetrycznych 4,4'-dualkiloazoksybenzenów.

4. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako składnik pierwszy zawiera mieszaninę niesymetrycznych i symetrycznych 4,4'-dualkiloazoksybenzenów.

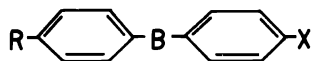
5. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako składnik drugi zawiera związek lub mieszaninę związków z grupy 4-n-alkilobenzoesanu-4'-cyjanofenyłu, 4-n-alkilobenzoesanu-4'-nitrofenyłu, 4-cyjanobenzoesanu-4'-alkilofenyłu, 4-n-alkilo- i 4-n-alkiloksykarboksybenzoesanu-4'-cyjano- i 4'-nitrofenyłu, oraz 4-alkilo-, 4-alkilokarboksy- i 4-alkiloksykarboksy-4'-cyjanoazoksybenzeny.

6. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że jako składnik trzeci zawiera mieszaninę lub mieszaninę związków takich jak 4-metoksy-4'-butyloazoksybenzen, 4-metoksy-4'-etyloksyazoksybenzen, 4-butylo-4'-heksyloksyazoksybenzen, 4-pentylobenzoesan-4'-heksyloksyfenyłu.

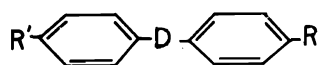
7. Kompozycja według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 20-60% wagowych składnika pierwszego, 10-60% wagowych składnika drugiego, 5-30% wagowych składnika trzeciego i 0-5% wagowych składnika czwartego.



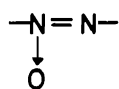
Wzór 1



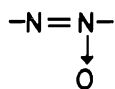
Wzór 2



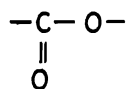
Wzór 3



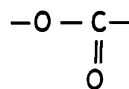
Wzór 4



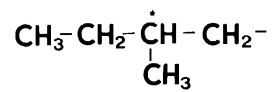
Wzór 5



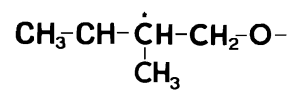
Wzór 6



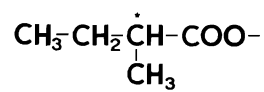
Wzór 7



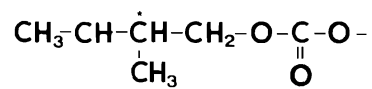
Wzór 8



Wzór 9



Wzór 10



Wzór 11

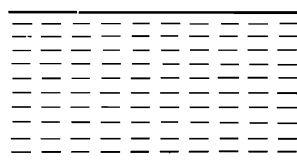


Fig.1

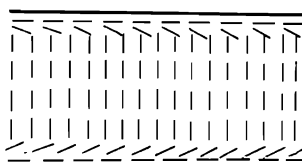


Fig.2

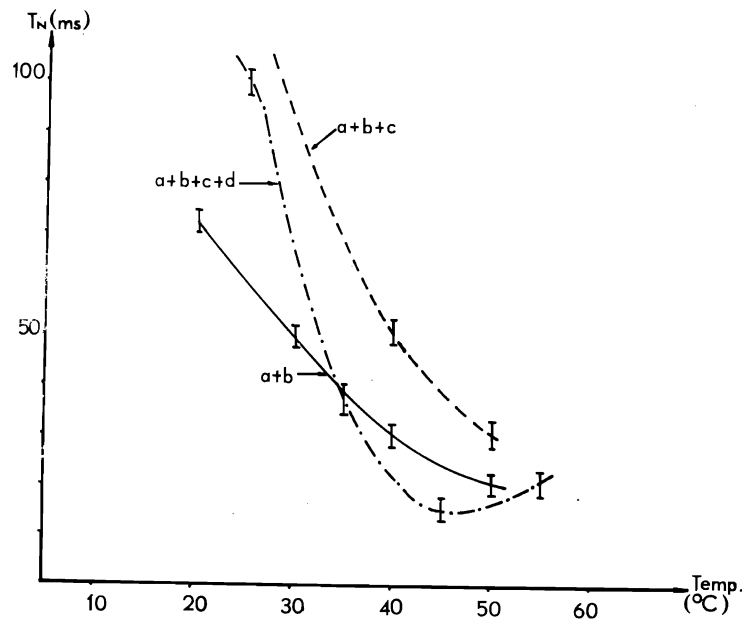


Fig.3

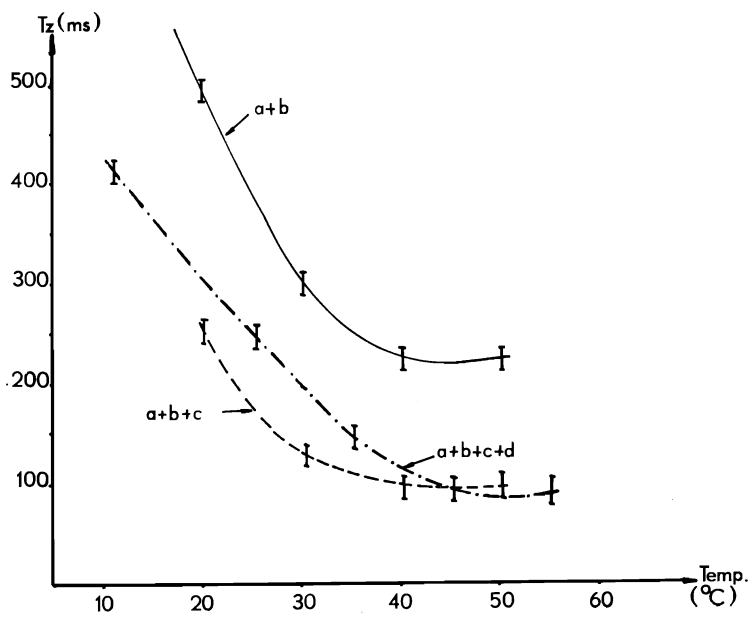


Fig.4