



CH 676005 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 676005 A5

19

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

51 Int. Cl.⁵: C 09 K 19/20
C 09 K 19/32
C 09 K 19/46
C 07 C 69/773

12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 3206/88

22 Anmeldungsdatum: 29.08.1988

30 Priorität(en): 24.09.1987 DD 307180

24 Patent erteilt: 30.11.1990

45 Patentschrift veröffentlicht: 30.11.1990

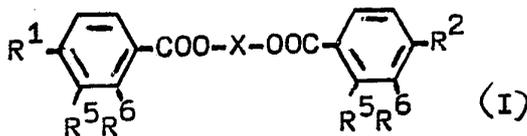
73 Inhaber:
VEB Werk für Fernsehelektronik im VEB Kombinat
Mikroelektronik, Berlin-Oberschöneweide (DD)

72 Erfinder:
Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem., Halle (DD)
Mohr, Kristina, Dr. Dipl.-Chem., Halle-Neustadt (DD)
Schäfer, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem., Potsdam (DD)
Schmidt, Renate, Halle (DD)
Wedler, Wolfgang, Dipl.-Chem., Halle (DD)
Weissflog, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.,
Halle-Neustadt (DD)

74 Vertreter:
Jean Hunziker, Zürich

54 Nematische Flüssigkristalle mit Glasphasen.

57 Die Erfindung betrifft kristallin-flüssige 1,4-Bis-[2,3,4-substituierte Benzoyloxy]-benzole der allgemeinen Formel (I)



worin R¹ bis R⁶ und X die im Anspruchsbegehren angegebene Bedeutung haben. Die Substanzen können in Gemischen untereinander oder mit anderen flüssig-kristallinen oder nicht-flüssig-kristallinen Stoffen zur Herstellung fester, optisch anisotroper Medien für optische Bauteile, z.B. Kompensatoren, Prismen, Platten mit optischer Drehung, Polarisatoren oder thermo-elektrooptischer Speicherdisplays eingesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung ist definiert in den Ansprüchen 1 und 2 und betrifft kristallin-flüssige 1,4-Bis-[2,3,4-substituierte Benzoyloxy-] benzole und Gemische, die solche Verbindungen enthalten. Die nematischen Flüssigkristalle mit Glasphasen werden als feste, optisch anisotrope Medien zur Herstellung optischer Bauteile, z.B. Kompensatoren, Prismen, Platten mit optischer Drehung, Polarisatoren sowie für thermo-elektrooptische Speicherdisplays eingesetzt.

Glasartige flüssigkristalline Phasen sind seit geraumer Zeit bekannt /H. Kelker, R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie Weinheim 1980; N. Kirov, M.P. Fontana, N. Afanassieva, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 89, 193 (1982)/.

Bei den schon länger bekannten Substanzen liegen die Glasübergangsbereiche bei zu tiefen Temperaturen, was eine praktische Nutzung dieses Phasenverhaltens ausschließt.

So hat z.B. das (p-Butyl-p'-methoxy-)azoxy-benzol /N. Grebovicz, B. Wunderlich, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 76, 287 (1981)/ einen Glasübergangsbereich bei etwa -66°C .

Es wurde bereits eine Klasse von Verbindungen mit flüssig-kristallinen und nicht-flüssigkristallinen Homologen patentiert, die Glastemperaturen oberhalb bzw. bei Zimmertemperatur aufweisen, siehe DD-Patentschrift 242 626. Die Substanzen haben sämtlich Glastemperaturen, die unterhalb der Schmelztemperaturen liegen, so daß der Glaszustand bei den reinen Substanzen im thermodynamisch metastabilen Bereich liegt. Deshalb tendieren viele dieser Substanzen zum Kristallisieren, sobald über die Glastemperatur hinaus erwärmt wird. Um das Kristallisieren zu verhindern, benötigt man geeignete Mischungspartner, welche selbst nematische Glasphasen ausbilden.

Aufgabe der Erfindung sind zur Ausbildung von Glasphasen geeignete nematische Flüssigkristalle zu finden, die als feste, anisotrope optische Medien zur Herstellung optischer Bauteile sowie für thermo-elektrooptische Speicherdisplays mit guter mechanischer Stabilität, geringer Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften und guter Phasenstabilität bei Zimmertemperatur dienen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist in den Ansprüchen angegeben.

Die erfindungsgemässen Gemische sind zur Herstellung fester, optisch anisotroper Medien für optische Bauteile (Kompensatoren, Prismen, Platten mit optischer Drehung, Polarisatoren) oder thermo-elektrooptische Speicherdisplays geeignet.

Die genannten Stoffe lassen sich durch Einwirken äußerer Felder so orientieren, daß eine Verwendung als optische Kompensatoren und Prismen, sowie nach Zugabe dichroitischer Farbstoffe als Polarisatoren, möglich ist. Bei verdrillter Orientierung können Platten mit optischer Drehung, sowie bei Verwendung entsprechender Zellen thermo-elektrooptische Speicherdisplays hergestellt werden.

Die Substanzen sind farblos, in guter Reinheit herstellbar und chemisch stabil. Sie ergeben auch mit nicht-kristallin-flüssigen glasbildenden Substanzen in Mischungen mit weiteren kristallin-flüssigen glasbildenden oder nicht-glasbildenden Substanzen glasartig erstarrende nematische Phasen. Der prozentuale Anteil der nematischen glasbildenden Mischungskomponenten muß dabei in jedem Falle höher als 50 Mol-% sein. Unter diesen Bedingungen ist ein Absenken der Schmelzpunkte möglich, wobei die Klärpunkte hinreichend hoch sind. Die Haltbarkeit der Glasphase wird bedeutend erhöht und die Tendenz zum Kristallisieren, sowohl in der Glasphase als auch beim Erwärmen über den Glasübergangsbereich hinaus, unterdrückt.

Ausführungsbeispiele

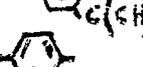
Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele und der Daten in den Tabellen näher erläutert werden.

Herstellungsbeispiel:

0,01 Mol 2,3-subst.-Hydrochinon (X) in 20 ml trockenem Pyridin wird unter Rühren bei Zimmertemperatur zu 0,02 Mol des entsprechend substituierten Benzoylchlorids in 30 ml trockenem Pyridin getropft. Man läßt einen Tag stehen, erwärmt anschließend eine Stunde unter Rühren auf ca. 70°C und gießt die Reaktionslösung nach dem Abkühlen in eine Mischung aus Eis und konzentrierter Schwefelsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen und eine Stunde mit 300 ml einer 5%igen NaHCO_3 -Lösung gerührt. Nach dem Abfiltrieren und mehrmaligem Waschen mit H_2O wird umkristallisiert.

Als Lösungsmittel sind Alkohol bzw. Alkohol/Dioxan-Gemische geeignet. Die acylierten 2,3-subst. Hydrochinone fallen in Ausbeuten von 55 bis 85% der Theorie an.

Tabelle 1: Thermodynamische Daten ausgewählter Verbindungen
entsprechend Formel I

	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	X	T _{Glas} /°C	T _F /°C	T _{Cl} /°C
5								
10	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-H	-H		51	215,0	241,6
15	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-Br	-H		59	195,0	-
20	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-H	-H		23	160,6	172,8
25	-OC ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	-H	-H		42	172,2	217,0
	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-H		27	139,5	111,8
30	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-H	-H		22	143,0	137,6
35	-OC ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	-Br	-H		55	218,0	-

T_{Glas} untere Grenze des Glasübergangsintervalls

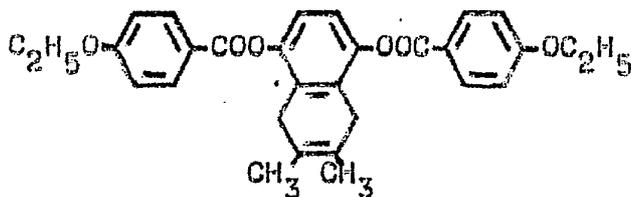
T_F Schmelzpunkt der stabilsten Kristallmodifikation

T_{Cl} Umwandlungstemperatur nematisch-isotrop

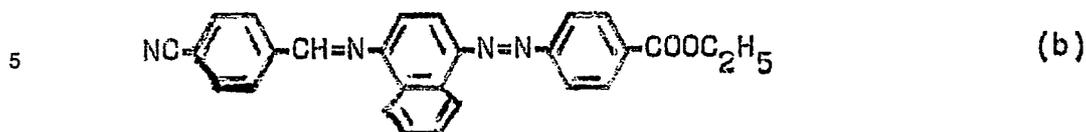
Beispiele für Mischungen

Beispiel a

Es wird eine eutektische Mischung der in Tabelle 1 angegebenen Substanz



mit der Substanz



10 hergestellt (im folgenden mit Mischung I bezeichnet). Die physikalisch-chemischen Parameter der Substanz (b) lauten wie folgt:

15 $T_{\text{Glas}} = 35^\circ\text{C}$
 $T_{\text{F}} = 188,1^\circ\text{C}$
 $\Delta_{\text{FH}} = 32,2 \text{ kJ/mol}$.

20 Die entsprechenden physikalisch-chemischen Parameter der Mischung I sind in Tabelle 2 angegeben. Es entsteht eine homogene Mischung roter Färbung mit einer Schmelztemperatur von 160°C ohne flüssigkristalline Phase. Die Glasstemperatur der Mischung liegt oberhalb Zimmertemperatur. Die so erhaltene Glasphase ist monatelang stabil.

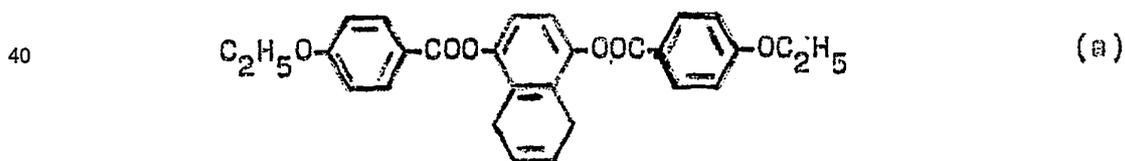
Tabelle 2: Physikalisch-chemische Daten der Mischung I

Komponente	reine Komponenten		Mischung		
	$\Delta_{\text{FH}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$X_{\text{Komp.}}$	$T_{\text{Glas}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{F}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{c}}/^\circ\text{C}$
(a)	41,7	0,33	32	160,0	
(b)	32,2	0,67			

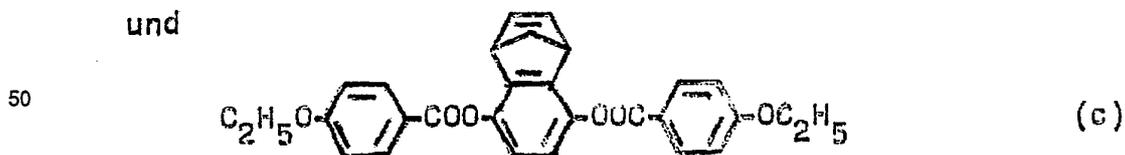
25 $\Delta_{\text{FH}}...$ Schmelzenthalpie der stabilsten Kristallmodifikation
 $X_{\text{Komp.}}$... Molenbruch der Komponente in der Mischung

35 Beispiel b

Es wird eine eutektische Mischung der in der Tabelle 1 angegebenen Substanzen



45 und



55 hergestellt (im folgenden mit Mischung II bezeichnet), deren physikalisch-chemische Daten in Tabelle 3 zu finden sind.

Tabelle 3:

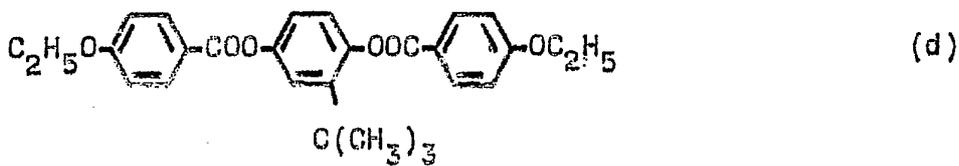
Komponente	reine Komponenten		Mischung		
	$\Delta_{\text{FH}}/\text{kJ mol}^{-1}$	$X_{\text{Komp.}}$	$T_{\text{Glas}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{F}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{c}}/^\circ\text{C}$
(a)	41,7	0,21	32	128,0	176,5
(b)	39,1	0,79			

Es entsteht hier im Unterschied zu Beispiel a eine farblose, homogene Mischung mit einer Schmelztemperatur von 128°C und einer Klärtemperatur von 176,5°C.

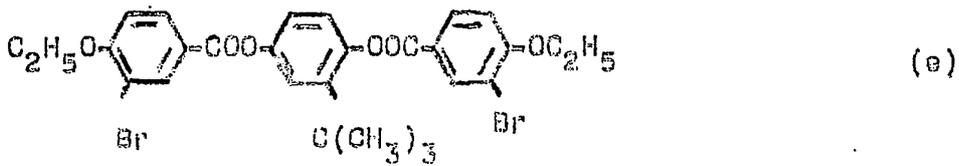
Die Glasstemperatur der Mischung liegt oberhalb Zimmertemperatur. Die Mischung kann in geschmolzenem Zustand durch Wandwirkung, elektrische und magnetische Felder orientiert und anschließend durch schnelles Abkühlen auf Temperaturen um 0°C in den glasartigen Zustand eingefroren werden. Die Orientierung bleibt dabei erhalten. Durch Aufheizen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes kann auf dem angegebenen Wege eine neue Orientierung aufgeprägt werden. Die erhaltene Orientierung ist über mehrere Monate stabil.

Beispiel c

Es wird eine Serie von Mischungen verschiedener Konzentrationen aus den beiden folgenden in Tabelle 1 angegebenen Substanzen hergestellt:



und



im folgenden bezeichnet als Mischungen IIIA, IIIB, IIIC und IIID.

Die physikalisch-chemischen Parameter der Mischungen sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4:

Nr. der Mischung	x(d)	T _{Glas} /°C	T _F /°C	T _c /°C
III A	0,19	25,0	139,0	133,0
III B	0,40	36,0	130,0	122,5
III C	0,60	43,0	173,0	108,0
III D	0,80	50,0	192,0	92,0

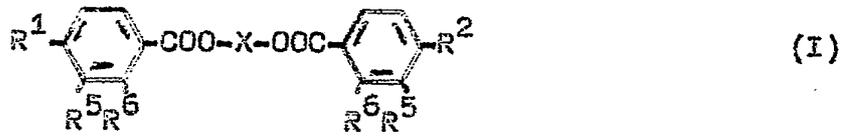
x(d)... Molenbruch der Komponente (d)

Es entstehen farblose, homogene Mischungen mit nematischer Phase, obwohl ein Mischungspartner dieser binären Mischungen kein Träger flüssig-kristalliner Eigenschaften ist. Die Glasstemperaturen der Mischungen liegen bei bzw. oberhalb der Zimmertemperatur und lassen sich durch Variation der Mischungszusammensetzung zwischen den Glasstemperaturwerten der beiden Mischungsparameter verändern.

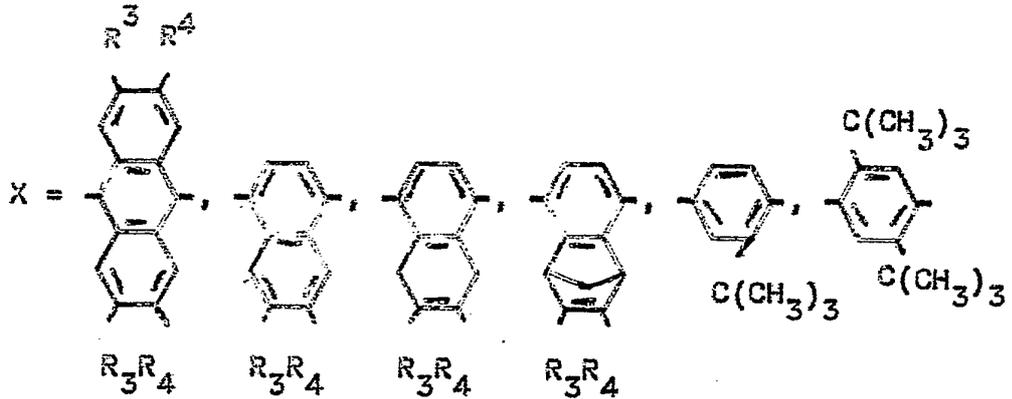
Die Charakteristika für die praktische Nutzung dieser Mischungen sind dieselben, wie die in Beispiel b angegebenen.

Patentansprüche

1. Nematische Flüssigkristalle mit Glasphasen als anisotrope Medien zur Herstellung fester, optisch anisotroper Medien für optische Bauteile und zur thermo-elektrooptischen Informationsspeicherung, gekennzeichnet durch kristallin-flüssige 1,4-Bis-[2,3,4-substituierte Benzoyloxy-] Benzole der allgemeinen Formel

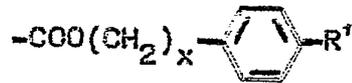


10 wobei



30

$\text{R}^1, \text{R}^2 = -\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{C}_n\text{H}_{2n+1}, -\text{CN}, -\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{NO}_2$
 $\text{R}^3, \text{R}^4 = -\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}, -\text{C}_m\text{H}_{2m+1}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{H}, -\text{OH}$
 $\text{R}^5, \text{R}^6 = -\text{OC}_k\text{H}_{2k+1}, -\text{C}_k\text{H}_{2k+1}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}, -\text{H}, -\text{OH}$



40

$\text{R}^7 = -\text{OC}_l\text{H}_{2l+1}, -\text{C}_l\text{H}_{2l+1}, -\text{COOC}_l\text{H}_{2l+1}, -\text{CN}, -\text{NO}_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{OH}$
 mit $k, l, m, n, x = 1$ bis 10 bedeuten.,

2. Gemische von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 untereinander oder mit anderen kristallin-flüssigen oder nicht-kristallin-flüssigen Stoffen.