

(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-8461

(11)

1603 12

Int.Cl.³

3(51) C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 09 K/ 2311 194

(22) 25.06.81

(45) 01.06.83

(71) siehe (72)

(72) DEMUS, DIETRICH, DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; WEISSFLOG, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM.;
KRESSE, HORST, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET, BFN/S, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

(54) ANWENDUNG NEMATISCHER FLUESSIGER KRISTALLE

(57) Die Erfindung betrifft die Anwendung nematischer flüssiger Kristalle in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation des Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen. Ziel der Erfindung sind nematische flüssige Kristalle, die für optoelektronische Anordnungen, vorzugsweise für den Zweifrequenzbetrieb, gut geeignet sind. Es wurde gefunden, daß reine oder gemischte 2-n-Alkyl-1,4-bis-[4-acyloxy]-benzene der allgemeinen Formel, wobei $R^3 = n-C_mH_{2m+1}$ mit $m = 3$ bis 14 bedeutet, für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen sehr gut geeignet sind.

Anwendung nematischer flüssiger Kristalle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Anwendung nematischer flüssiger Kristalle in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation
5 des durchgehenden oder reflektierten Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen.

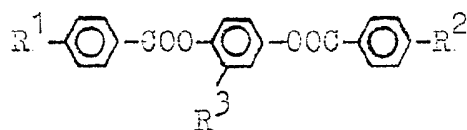
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Flüssige Kristalle zeigen auf Grund ihrer dielektrischen Anisotropie eine spezielle Wechselwirkung mit elektrischen
10 Feldern und können demzufolge orientiert werden. Nematische flüssige Kristalle mit positiver dielektrischer Anisotropie orientieren sich parallel zum elektrischen Feld, solche mit negativer dielektrischer Anisotropie dagegen senkrecht zum Feld. Infolge dielektrischer Relaxation kann bei gewissen
15 Flüssigkristallen, die bei niedrigen Frequenzen eine positive dielektrische Anisotropie besitzen, oberhalb der Relaxationsfrequenz eine negative dielektrische Anisotropie auftreten. In der Nähe der Relaxationsfrequenz (Isotropiefrequenz) ist die dielektrische Anisotropie Null. Es wurde bereits vorgeschlagen, diesen Effekt in optoelektronischen
20 Displays nutzbar zu machen, indem das Display mit 2 Frequenzen betrieben wird (DD-WP 107 561).

Diese Art der Ansteuerung ermöglicht eine Veränderung sowohl der Hin- als auch der Rückschaltzeit ausschließlich durch
25 Veränderung der elektrischen Feldstärke, so daß das bei

normalem Betrieb sehr langsame Abklingen der dielektrischen Information bedeutend verkürzt werden kann. Die bisher bekannten Substanzen für diesen Effekt besitzen entweder eine unbequem hohe Relaxationsfrequenz (im MHz-Bereich), zu hohe Schmelztemperaturen, oder sie sind chemisch und thermisch instabil.

Bei den bisher bekannten 2-Subst.-1,4-bis-[4-acyloxy]-benzener



10 D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1976, S. 84; WP 106 933, 108 022, 108 023, 116 732, 138 473, 139 575, 139 592; ferner A. C. Griffin et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, 267 (1978); T.A. Rotinyan et al. Krista
15 logr. 23, 578 (1978) entsprechen die 2-Substituenten verhältnismäßig kleinen Gruppen, z.B. $\text{R}^3 = -\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{CN}$. Diese Moleküle entsprechen weitgehend den klassischen Vorstellungen vom Molekülbau flüssiger Kristalle, d.h. es liegen im wesentlichen langgestreckte Moleküle mit stäbchenförmiger Gestalt vor. Diese Verbindungen sind auf Grund ihrer hohen Relaxationsfrequenz ebenfalls für den Zweifrequenzbetrieb wenig geeignet. Deshalb wird ständig nach neuen Substanzen gesucht, welche diese Nachteile nicht oder in nur geringem Maße zeigen.

25 Ziel der Erfindung

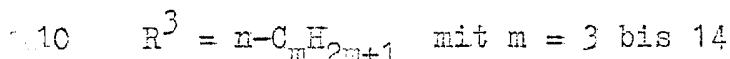
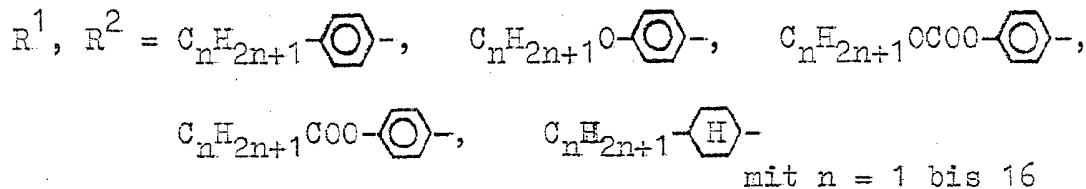
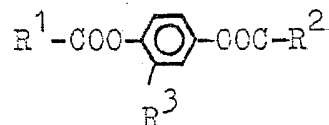
Ziel der Erfindung sind neue nematische flüssige Kristalle, die für elektrooptische Anordnungen, vorzugsweise für den Zweifrequenzbetrieb, gut geeignet sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, nematische flüs-

sige Kristalle mit niedrigen Relaxationsfrequenzen, niedrigen Schmelztemperaturen und guter thermischer und chemischer Stabilität aufzufinden.

Es wurde gefunden, daß reine oder gemischte 2-n-Alkyl-1,4-bis-[4-acyloxy]-benzene der allgemeinen Formel



für die Anwendung in entsprechenden optoelektronischen Bauelementen sehr gut geeignet sind.

Die Relaxationsfrequenzen von nematischen flüssigen Kristallen mit positiver dielektrischer Anisotropie werden durch
15 Zusatz dieser Substanzen stark zu niedrigen Werten verschoben. Die Moleküle von Flüssigkristallen müssen, wie bereits die Untersuchungen von Vorländer [D. Vorländer, Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924] sowie auch die gesamte neuere Literatur [D. Demus, H. Demus und
20 H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Aufl., Leipzig 1976] zeigen, einen möglichst langgestreckten Molekülbau besitzen. In Substanzen vom Typ der 2-subst.-1,4-bis-[4-acyloxy]-benzene sind deshalb nur bei kleinen 2-Substituenten kristall-
25 lin-flüssige Eigenschaften zu erwarten. Es ist völlig überraschend, daß die in 2-Stellung mit längeren n-Alkylketten substituierten Derivate kristallin-flüssige Eigenschaften besitzen, denn die Molekülgestalt ist bei den Verbindungen mit längerer Alkylkette R^3 auch nicht mehr annähernd stäbchenförmig.

Die zweite völlig überraschende Eigenschaft ist die hohe Viskosität dieser Substanzen, wie folgende Zusammenstellung ausweist:

	Viskosität bei 20 °C c St
5 $\text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CH=N-}\langle\bigcirc\rangle\text{-C}_4\text{H}_9$	30
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COO-}\langle\bigcirc\rangle\text{-CN}$	30
$\text{CH}_3\text{O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COO-}\langle\bigcirc\rangle\text{-OC}_8\text{H}_{17}$	60
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COO-}\langle\bigcirc\rangle\text{-OOC-}\langle\bigcirc\rangle\text{-OC}_8\text{H}_{17}$ C_7H_{15}	1088

- 10 Nur auf Grund dieser beiden überraschenden Eigenschaften ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Substanzen in Displays mit Zweifrequenzansteuerung überhaupt möglich und sinnvoll, denn einerseits müssen die Stoffe nematisch sein und andererseits niedrige Relaxationsfrequenzen, die durch eine hohe Viskosi-
15 tät zustande kommen, besitzen.

Die erfindungsgemäßen Substanzen besitzen gute thermische und chemische Stabilität und teilweise sehr niedrige Umwandlungstemperaturen.

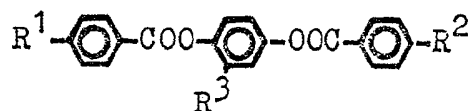
Ausführungsbeispiele

20 Beispiel 1

Die nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zeigen die Umwandlungstemperaturen einiger erfindungsgemäßer Substanzen.

Tabelle 1

2-n-Alkyl-1,4-bis-[4-n-alkyloxybenzoyloxy]-benzene



	$\text{R}^1 = \text{R}^2$	R^3	K	N	I
5	CH_3O	C_3H_7	. 127	. 135,5	.
	CH_3O	C_4H_9	. 122-124,5	.(105,5)	.
	CH_3O	C_5H_{11}	. 98-100	.(85)	.
	CH_3O	C_6H_{13}	. 90-91,5	.(77)	.
	CH_3O	C_7H_{15}	. 81-82	.(70)	.
0	CH_3O	C_8H_{17}	. 81-82	.(67)	.
	CH_3O	C_9H_{19}	. 90-91	.(64-65)	.
	CH_3O	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	. 83-83,5	.(60-61)	.
	CH_3O	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	. 81-81,5	.(58)	.
	CH_3O	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	. 89-90	.(56)	.
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_3H_7	. 150-153	. 155-156	.
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_4H_9	. 148-151	(. 130-131)	.
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	C_3H_7	. 87- 89	120-121,5	.
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	C_4H_9	. 109-111	(. 99-100)	.
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	C_3H_7	. 84- 86	. 125,5-126	.
0	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	C_4H_9	. 104-105	. 110	.
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$	C_3H_7	. 81- 83	. 106-106,5	.
	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$	C_4H_9	. 85- 86	. 94	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_3H_7	. 56- 59	. 107-107,5	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_4H_9	. 67- 68	. 96,5	.
5	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_5H_{11}	. 77-78,5	. 88	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_6H_{13}	. 60-61	. 83	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_7H_{15}	. 59-61	. 79-79,5	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_8H_{17}	. 66-68,5	. 77	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_9H_{19}	. 66-68	. 76,5	.
0	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	. 67-68	. 72	.

1. Fortsetzung Tab. 1:

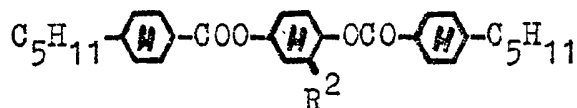
	$R^1 = R^2$	R^3	K	N	I
5	$C_6H_{13}O$	$C_{11}H_{23}$	. 69-71	. 69	.
	$C_6H_{13}O$	$C_{12}H_{25}$	. 62-65	. 67	.
	$C_6H_{13}O$	$C_{16}H_{33}$	. 58-61	. 64-64,5	.
	$C_7H_{15}O$	C_3H_7	. 56-58	. 99	.
	$C_7H_{15}O$	C_4H_9	. 65-67	. 90	.
10	$C_7H_{15}O$	C_5H_{11}	. 74-75	. 83	.
	$C_7H_{15}O$	C_6H_{13}	. 59-60	. 79	.
	$C_7H_{15}O$	C_7H_{15}	. 54-56	. 75,5	.
	$C_7H_{15}O$	C_8H_{17}	. 59-60	. 74	.
	$C_7H_{15}O$	C_9H_{19}	. 60-61	. 73,5	.
15	$C_7H_{15}O$	$C_{10}H_{21}$	. 58-60	. 69,5	.
	$C_7H_{15}O$	$C_{11}H_{23}$	. 66-67,5	. 67,5	.
	$C_7H_{15}O$	$C_{12}H_{25}$	. 61-61,5	. 65,5	.
	$C_7H_{15}O$	$C_{16}H_{33}$	. 66-67	(. 62)	.
	$C_8H_{17}O$	C_3H_7	. 51-52,5	. 97,5-98	.
20	$C_8H_{17}O$	C_4H_9	. 57-58	. 91	.
	$C_8H_{17}O$	C_5H_{11}	. 68-69,5	. 84,5	.
	$C_8H_{17}O$	C_6H_{13}	. 61-62	. 81,5	.
	$C_8H_{17}O$	C_7H_{15}	. 52-53	. 78,5	.
	$C_8H_{17}O$	C_8H_{17}	. 57-58,5	. 77,5	.
25	$C_8H_{17}O$	C_9H_{19}	. 65-67	. 77	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{10}H_{21}$	. 59-60	. 74	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{11}H_{23}$	. 49-51,5	. 72	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{12}H_{25}$	. 55-56	. 69,5	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{16}H_{33}$	. 65-67	. 69-69,5	.
30	$C_9H_{19}O$	C_3H_7	. 49-51	. 91-91,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_4H_9	. 58-61	. 84-85	.
	$C_9H_{19}O$	C_5H_{11}	. 64-66	. 78	.
	$C_9H_{19}O$	C_6H_{13}	. 64-65	. 76-76,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_7H_{15}	. 53-54	. 73-73,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_8H_{17}	. 54-56	. 72,5	.

2. Fortsetzung Tab. 1:

	$R^1 = R^2$	R^3	K	N	I
	$C_9H_{19}O$	C_9H_{19}	. 60-61	. 73	.
	$C_9H_{19}O$	$C_{10}H_{21}$	. 60-61	. 70	.
5	$C_9H_{19}O$	$C_{11}H_{23}$	. 52-53,5	. 67,5	.
	$C_9H_{19}O$	$C_{12}H_{25}$	. 41-43	. 66	.
	$C_9H_{19}O$	$C_{16}H_{33}$	. 64-66	. 66-66,5	.
	$C_{10}H_{21}O$	C_3H_7	. 60-63	. 92-92,5	.
	C_3H_7	C_6H_{13}	. 63-65	. (33-33,5)	.
10	C_4H_9	C_6H_{13}	. 59-62	. (18-19)	.
	C_5H_{11}	C_6H_{13}	. 31-33,5	. 40,5-41	.
	C_6H_{13}	C_3H_7	. 46-48	. 51-52	.
	C_6H_{13}	C_4H_9	. 54-57	. (37-38)	.
	C_6H_{13}	C_5H_{11}	. 48-51	. (30-31)	.
15	C_6H_{13}	C_6H_{13}	. 27-29	. 28	.
	C_6H_{13}	C_7H_{15}	. 44-45	. (23,5)	.
	C_6H_{13}	C_8H_{17}	. 48-49,5	. (20,5-21)	.
	C_6H_{13}	C_9H_{19}	. 52-53,5	. (18)	.
	C_6H_{13}	$C_{10}H_{21}$	. 56-56,5	. (17)	.
20	C_6H_{13}	$C_{11}H_{23}$	. 62-64	. (15-15,5)	.
	C_6H_{13}	$C_{12}H_{25}$	. 45-47	. (15)	.
	C_6H_{13}	$C_{16}H_{33}$	. 41-43	. (15)	.
	C_7H_{15}	C_3H_7	. 45-47	. 60-62	.
	C_7H_{15}	C_6H_{13}	. 18-19	. 40,5-41,5	.
25	$C_8H_{17}COO$	C_6H_{13}	. 70-72	. 94-95	.
	$C_8H_{17}COO$	C_7H_{15}	. 78-79,5	. 87-89	.
	C_4H_9OCOO	C_6H_{13}	. 79-82	. 81-84	.
	C_4H_9OCOO	C_7H_{15}	. 63-65	. 73-75	.

Tabelle 2

2-n-Alkyl-1,4-bis- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ 4-n-pentyl-cyclohexanecarbonyloxy $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ -benzene



5	R^2	K	N	I	Ausbeute (%)
	C_3H_7	. 58-58,5	. 99-100	.	57,0
	C_4H_9	. 59-60	. 79	.	51,4
	C_5H_{11}	. 64-65	. 66,5-67	.	46,5
	C_6H_{13}	. 41-43	. 58,5	.	38,1
10	C_7H_{15}	. 46-48	. 52	.	44,6

Beispiel 2

Hohe Viskositäten verursachen niedrige Relaxationsfrequenzen nematischer flüssiger Kristalle.

15 Viskositäten von 2-n-Octyl-1,4-bis- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ 4-n-octyloxybenzoyloxy $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ -benzen (in nematischer Phase ν_1)

t/°C	25	56	64	76	80
ν_1 /cSt	960	167	115	72	87

Im Vergleich dazu ist die Viskosität von 4-n-Alkyloxy-benzoesäure-4'-n-alkyloxyphenylestern um den Faktor 10 kleiner.

20 Beispiel 3

Isotropiefrequenzen f_o einer Mischung von 60 Mol-% 2-n-Octyl-1,4-bis- $\left[\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right]$ 4-n-octyloxybenzoyloxy $\left[\begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \right]$ -benzenen und 40 Mol-% 4-n-Octyloxybenzoesäure-4-(β -cyanethyl)-phenylester:

t/°C	20	25	33	48
25 f_o /kHz	8	16	47	250

Der Klärpunkt der Mischung beträgt 68 °C. Bei Raumtemperatur beträgt die Schwellspannung im Niederfrequenzbereich 2,5 V.

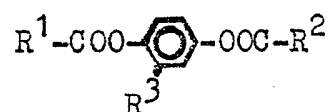
Beispiel 4

Das Gemisch entsprechend Beispiel 3 wird in einer Zelle folgender Bauart verwendet: Eine dünne Schicht (5 bis 30 μ m Schichtdicke) des Flüssigkristalls wird zwischen zwei Glasscheiben, welche innen mit einer transparenten, elektrisch leitenden Schicht (SnO_2 oder In_2O_3) versehen ist, gebracht und der Abstand durch Einfügen von Abstandshaltern konstant gehalten. Diese Anordnung befindet sich zwischen gekreuzten Polarisatoren. Bei einer Spannung von 5 V/50 kHz löscht die Zelle das Licht vollständig aus, bei 5 V/12 kHz stellt sich dagegen der transparente Zustand ein.

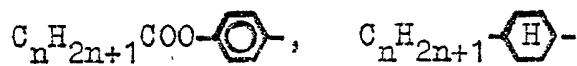
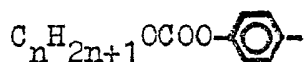
Erfindungsanspruch

1. Anwendung nematischer flüssiger Kristalle in opto-
elektronischen Anordnungen, vorzugsweise mit Zwei-
frequenzansteuerung,

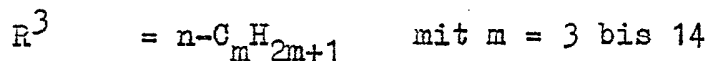
5 gekennzeichnet dadurch,
daß reine oder gemischte 2-n-Alkyl-1,4-bis-[4-acyl-
oxy-7]-benzene der allgemeinen Formel



10



mit $n = 1$ bis 16



eingesetzt werden.