



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 632 A1

4(51) C 09 K 19/34
G 09 F 9/35

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K / 296 228 1

(22) 13.11.86

(44) 27.01.88

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

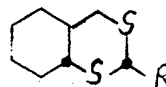
(72) Zaschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dr. Dipl.-Chem.; Kleinpeter, Erich, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Wiegeleben, Adelbert, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Anwendung flüssiger Kristalle

(55) Flüssige Kristalle; nematisch; optoelektronische Displays; substituierte Dithiadecaline; heterocyclische Verbindungen; nematische Gemische für Displays.

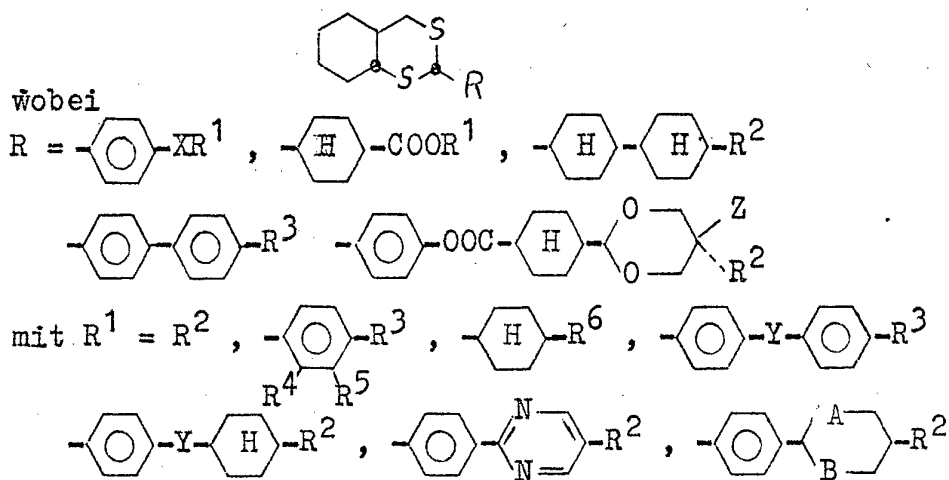
(57) Die Erfindung betrifft die Anwendung flüssiger Kristalle in optoelektronischen Bauelementen zur Modulation des Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen. Es wurde gefunden, daß 2-substituierte 1,3-Dithiadecaline der allgemeinen Formel als Komponenten die Klärtemperaturen von Gemischen erhöhen und in Gemischen mit weiteren kristallin-flüssigen sowie nicht-kristallin-flüssigen Verbindungen für den Einsatz in optoelektronischen Displays geeignet sind.

Formel



Erfindungsanspruch:

Anwendung flüssiger Kristalle in optoelektronischen Bauelementen, **gekennzeichnet dadurch**, daß neue kristallin-flüssige 2-substituierte 1,3-Dithiadecaline der allgemeinen Formel



$\text{R}^2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

$\text{R}^3 = \text{R}^2, \text{OR}^2, \text{OOCR}^2, \text{COOR}^2, \text{OCOOR}^2, \text{COR}^2, \text{CN}, \text{Halogen}$

$\text{R}^4, \text{R}^5 = \text{H}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{H}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{CN}, \text{CN}, \text{H}, \text{H}, \text{F}, \text{H}, \text{Cl}$ od. CN, CN wenn $\text{R}^3 \neq \text{CN}$

$\text{R}^6 = \text{---OR}^2, \text{---R}^2, \text{---CH}_2\text{OR}^2, \text{---COOR}^2, \text{CN}, \text{Halogen}, \text{OCOR}^1$

sowie

$\text{X} = \text{---COO---}; \text{---OOC---}$

$\text{Y} = \text{---COO---}; \text{OOC---}, \text{Einfachbindung}$

$\text{A} = \text{O}, \text{S}$

$\text{B} = \text{O}, \text{S}$

$\text{Z} = \text{H}, \text{CN}$

mit $n = 1 \dots 12$ bedeuten,
eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Anwendung flüssiger Kristalle in optoelektronischen Bauelementen, die als Anordnungen zur Modulation des durchgehenden oder auffallenden Lichtes sowie als Displays zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen dienen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

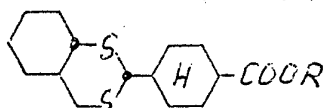
Seit einigen Jahren werden Flüssigkristalle in großem Umfang zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente, insbesondere Displays, verwendet (H. Kelker, R. Hatz: Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie 1980).

Durch neu erschlossene Anwendungszwecke müssen die optoelektronischen Bauelemente ganz spezielle Eigenschaften, die dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sind, aufweisen. Obwohl bereits über 15000 kristallin-flüssige Verbindungen bekannt sind (D. Demus, H. Zschke: Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig 1984), gibt es keine einzige reine Verbindung, deren Eigenschaften für die Anwendungen auch nur annähernd geeignet ist. Deshalb werden ausschließlich Gemische benutzt, deren Eigenschaften durch die Wahl der Komponenten weitgehend beeinflußt werden können. Dabei ist oftmals die Klärtemperatur eines Gemisches eine lineare Funktion der Klärtemperaturen der Komponenten, so daß Stoffe mit hohen Klärtemperaturen gewöhnlich auch Gemische mit hohen Klärtemperaturen ergeben. Die Schmelztemperaturen der Gemische hängen in komplizierter Weise von der Zusammensetzung ab. Meistens sind die Schmelztemperaturen von Gemischen infolge des Auftretens eutektischer Schmelzdiagramme bedeutend niedriger als die Schmelztemperaturen der reinen Komponenten. Aus den genannten Gründen wird laufend nach neuen kristallinflüssigen Verbindungen mit modifizierten Eigenschaften gesucht.

Fortsetzung der Tabelle 1:

	R	K	N	is
1/5		• 112	• 143	•
1/6		• 133	• 145	•
1/7		• 112	• 145	•
1/8		• 111	• 128	•
1/9		• 150	• 254	•

Tabelle 2: 2-(trans-4-Subst.-oxycarbonylcyclohexyl)-1,3-dithiadecaline



	R	K	S	N	is
2/1	H	• 203	— —	— —	•
2/2	C ₂ H ₅	• 78	— —	— —	•
2/3		• 105	— —	• 162	•
2/4		• 83	— —	• 143	•
2/5		• 128	— —	• 149	•
2/6		• 141	— —	• 277	•
2/7		• 133	• 145	• 310 (Z)	•

Ausführungsbeispiele

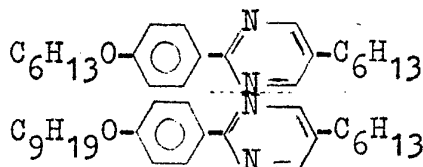
Beispiel 1

Erfindungsgemäße Substanzen besitzen niedrige Schmelzenthalpien ΔH , die zu hoher Löslichkeit der Komponenten in Gemischen sowie starker Schmelzpunktniedrigung führen.

Substanz	ΔH in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1/1	29,5
1/4	37,3
2/3	25

Beispiel 2

Die Mischung Mi3 besteht aus folgenden Komponenten:



65 Mol-%

35 Mol-%

Die Eigenschaften der Mi3 werden durch den Zusatz erfindungsgemäßer Substanzen verändert, was die folgenden Tabellen zum Ausdruck bringen.

Die elektrooptischen Eigenschaften (U_0 = Schwellenspannung, U = Betriebsspannung, τ_E^{50} bzw. τ_A^{50} Ein- bzw. Ausschaltzeit des elektrooptischen Effektes bei Veränderung der Transparenz auf 50%) wurden dabei in einer optoelektronischen Zelle mit verdrehter nematischer Struktur (Schadt-Helfrich-Zelle) gemessen. Die Schwerviskosität η wurde in einem Rotationsviskosimeter ermittelt.

Mi 3 [Mol-%]	Subst. Nr.	[Mol-%]	Klp. [°C]	Klp. erhöhung [K]
100	—	—	61	—
90	1/1	10	68	7

Mi 3 [Mol-%]	Subst. Nr.	[Mol-%]	U _o [V]	U [V]	τ_E^{50} [ms]	τ_A^{50} [ms]	η [cp]	d [μm]
100	—	—	6,22	12,44	37	75	59	10
90	1/1	10	5,82	11,6	81	65	115	10

d = Schichtdicke der Zelle

Beispiel 3

In optoelektronischen Zellen mit verdrehter Struktur (Schadt-Helfrich-Effekt, TNP-Zellen) wurden folgende Klärpunkterhöhungen durch Zugabe erfindungsgemäßer Substanzen erzielt:

Grundmischung Mi 24	Mol-%
4-n-Propylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	22,4
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	20,2
4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	22,4
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-ethoxyphenylester	13,3
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-n-hexyloxyester	21,7

Mi 24 Mol-%	Verbindung (Mol-%)	Klärtemperatur °C
100	—	68
90	1/1 (10)	75
90	1/4 (10)	79