



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

203 561

Int.Cl.³

3(51) C 09 K 3/34

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 K/ 2379 428

(22) 08.03.82

(44) 26.10.83

(71) siehe (72)

(72) DEMUS, DIETRICH, PROF. DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; SCHAEFER, WOLFGANG, DIPL.-CHEM.;
DEUTSCHER, HANS-JOACHIM, DR. DIPL.-CHEM.; ZASCHKE, HORST, DR. DIPL.-CHEM.;
SCHUELE, SABINE; DD;

(73) siehe (72)

(74) MARTIN-LUTHER- UNIVERSITAET BFNS 4020 HALLE DOMPLATZ 4

(54) UNTERKUEHLBARE NEMATISCHE FLUESSIGKRISTALLGEMISCHE

(57) Die Erfindung betrifft unterkühlbare nematische Flüssigkristallgemische für optoelektronische Bauelemente. Das Ziel der Erfindung besteht in neuen nematischen kristallin-flüssigen Gemischen für optoelektronische Bauelemente, die bei Temperaturen unter 0°C nicht auskristallisieren. Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden geeigneter kristallin-flüssiger Verbindungen, die bei Zugabe zu einem nematischen Flüssigkristall dessen Unterkühlbarkeit stark herabsetzt. Es wurde gefunden, daß durch Zusatz neuer kristallin-flüssiger 6-Alkylnaphthalin-2-carbonsäure-[trans-4-alkylcyclohexylester] zu kristallin-flüssigen nematischen Gemischen, die für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen geeignet sind, überraschenderweise die Unterkühlbarkeit stark herabgesetzt und die Kristallisation der Gemische bei Temperaturen unter 0°C für lange Zeit verhindert wird.

Unterkühlbare nematische Flüssigkristallgemische

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft unterkühlbare nematische Flüssigkristall-
gemische für optoelektronische Bauelemente zur Modulation des
5 durchgehenden oder auffallenden Lichtes sowie zur Darstellung
von Ziffern, Zeichen und Abbildungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es wurde bereits vorgeschlagen, nematische flüssige Kristalle
in optoelektronischen Bauelementen, insbesondere in Zellen mit
10 verdrehter nematischer Struktur (Schadt-Helfrich-Zellen), ein-
zusetzen [G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmaier, Applications
of Liquid Crystals, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York
1975].

Für die praktische Anwendung auf verschiedenen Gebieten werden
15 an die Bauelemente und damit an die flüssigen Kristalle je nach
dem Verwendungszweck unterschiedliche Anforderungen hinsicht-
lich Schmelz- und Klärpunkt, Schwellspannung und Betriebsspannung
An- und Abklingzeiten sowie thermischer und chemischer Stabili-
tät gestellt. Es gibt bisher keine Verbindung, welche im reinen
20 Zustand auch nur annähernd die genannten Forderungen erfüllt.
Deshalb werden ausnahmslos Gemische, meistens aus 3 bis 6 Kompo-
nenten unterschiedlicher Eigenschaften, eingesetzt. Neuere An-
wendungen, z.B. optoelektronische Bauelemente für Fahrzeuge, ver-
langen niedrige Betriebs- und Lagertemperaturen ohne Kristalli-
25 sation der Flüssigkristallgemische, die sich bei Temperaturen
unter 0 °C in den meisten Fällen im thermodynamisch-metastabilen-

nematischen Zustand befinden. Viele Gemische, die für den praktischen Einsatz auf Grund ihrer günstigen Eigenschaften geeignet wären z.B. Gemische aus mehreren 4-n-Alkylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylestern oder 4-n-Alkylbenzoesäure-4'-cyanphenylestern können jedoch bei niedrigen Temperaturen nicht benutzt werden, da sie bei Temperaturen unter 0 °C auskristallisieren und damit die notwendige Orientierung des nematischen Flüssigkristalls durch die Elektroden auch nach dem erneuten Aufschmelzen des Gemisches nicht mehr gewährleistet ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in neuen nematischen kristallin-flüssigen Gemischen für optoelektronische Bauelemente, die bei Temperaturen unter 0 °C nicht auskristallisieren.

15 Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden geeigneter kristallin-flüssiger Verbindungen, die bei Zugabe zu einem nematischen Flüssigkristall, bestehend aus einer Verbindung oder einem Gemisch mehrerer Verbindungen, dessen Unterkühlbarkeit stark herabsetzt.

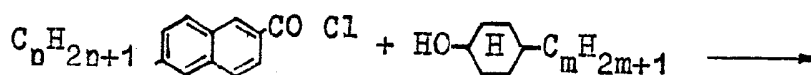
Es wurde gefunden, daß durch Zusatz neuer kristallin-flüssiger 6-Alkyl-naphthalin-2-carbonsäure-/[trans-4-alkylcyclohexylester]/ zu kristallin-flüssigen-nematischen Gemischen, die für den Einsatz in optoelektronischen Bauelementen geeignet sind, überraschenderweise die Unterkühlbarkeit stark herabgesetzt und die Kristallisation der Gemische bei Temperaturen unter 0 °C für lange Zeit verhindert wird.

Die neuen kristallin-flüssigen 6-Alkyl-naphthalin-2-carbonsäure-/[trans-4-alkylcyclohexylester]/ sind farblos, thermisch und chemisch stabil und bereits im reinen Zustand stark um 10 - 20 K unterkühlbar.

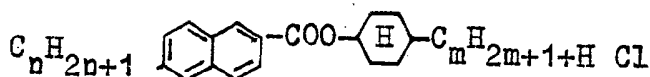
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

- Die neuen kristallin-flüssigen 6-Alkylnaphthalin-2-carbonsäure/[trans-4-alkylcyclohexylester] können entsprechend dem folgenden allgemeinen Schema aus den 6-Alkylnaphthalin-2-carbonsäurechloriden und trans-4-alkylcyclohexanolen nach der Einhorn- oder Schotten-Baumann-Variante hergestellt werden:



10



Beispiel 2

Herstellung von 6-n-Butylnaphthalin-2-carbonsäure-[trans-4-n-butylcyclohexylester].

1. trans-4-n-Butylcyclohexanol

- 120 g (0,8 mol) 4-n-Butylphenol in 300 ml abs. Ethanol werden mit 15 g Raney-Nickel im Autoklaven bei 160 °C und 10 bis 12 MPa 50 lange geschüttelt, bis nach 60-90 Minuten der berechnete Druckabfall eingetreten ist. Danach wird der Katalysator abfiltriert und nach Entfernen des Lösungsmittels der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion (Kp: 110-116 °C/1,3 KPa) enthält 80 % der theoretisch berechneten Menge an 4-n-Butylcyclohexanol (cis-trans-Gemisch). Die vollständige Hydrierung und die Abwesenheit von Cyclohexanon kann IR-spektroskopisch überprüft werden. Die Isomerentrennung wurde mit einer Normag-Mikro-Drehbandkolonne (55 theoretische Böden) bei einer Kolonnenbelastung von 1 ml/min, einem Rücklaufverhältnis von 1 : 50 und bei einer Destillationsgeschwindigkeit von 1 Tropfen/min. angeführt.

50 ml Isomerengemisch konnten in 70 Stunden getrennt werden.

Ausbeute an trans-Produkt: 31,3 - 37,5 g (25 - 30 % d. Th.)

Kp: 69 - 70 °C/0,65 K Pa

2. 6-n-Butylnaphthalin-2-carbonsäure-/trans-4-n-butylcyclohexylester/

Zu einer Lösung von 7,8 g (0,05 mol) trans-4-n-Butylcyclohexanol in 50 ml abs. Pyridin wurden 12,3 g (0,05 mol) 6-n-Butylnaphthalin-2-carbonsäurechlorid bei 0 °C getropft. Der Reaktionsansatz wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und danach 1 Stunde auf 70 °C erwärmt. Anschließend schüttet man den gekühlten Ansatz auf 500 g Eis/30 ml Konz. H₂SO₄. Danach ethert man mehrmals aus, wäscht den Etherextrakt mit 5 %iger NaHCO₃-Lösung, verdünnter HCl und gründlich mit Wasser, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand mehrmals aus Methanol oder Ethanol um.

Ausbeute: 9,15 g (50 % d. Th.); K 34,5 N 68 is

Beispiel 3

Die nachfolgende Tabelle gibt Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Hierbei bedeuten:

K = kristallin-fester Zustand

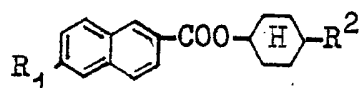
N = nematisch

S = smektisch

is = isotrop-flüssig

Tabelle 1

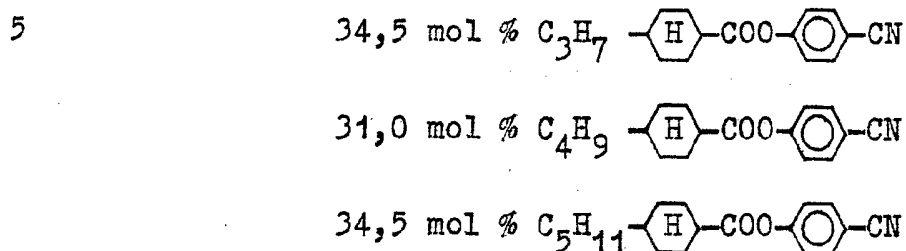
6-n-Alkyl-naphthalin-2-carbonsäure-/trans-4-n-alkylcyclohexylester/



Verb.	R ¹	R ²	K	S	N	is
1a	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	• 31,5	-	•	37 •
1b	C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	• 44	-	•	76 •
1c	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	• 34,5	-	•	68 •
1d	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	• 57	-	•	77 •
1e	C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	• 56,5	-	•	63,5 •
2a	C ₈ H ₁₇	C ₂ H ₅	• 51	-	(•	46) •
2b	C ₈ H ₁₇	C ₃ H ₇	• 91,5	-	(•	73,5) •
2c	C ₈ H ₁₇	C ₄ H ₉	• 52	-	•	67,5 •
2d	C ₈ H ₁₇	C ₅ H ₁₁	• 44,5	• 65	•	84 •
2e	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	• 46,5	(• 37)	•	69,5 •

Beispiel 4

In einer Zelle vom Typ der verdrehten nematischen Struktur (Schadt-Helfrich-Zelle) wird die Mischung Mi A der folgenden Zusammensetzung verwendet:



Die Mischung weist folgende Eigenschaften auf:

K 10 bis 14 N 72 is

10 Schichtdicke: $d = 19,8 \mu m$
 Schwellspannung: $U_o = 1,7 V$
 Anklingzeit: t_E 50 % = 560 ms
 Abklingzeit: t_A 50 % = 180 ms } 20 °C

15 Insbesondere der Schmelzpunkt von 10-14 °C, der über längere Zeit nicht merklich unterkühlt werden kann, verhindert eine Anwendung bei tiefen Temperaturen.

20 Durch Zufügen der Verbindung Nr. 1c, die eine Schmelzenthalpie von 23500 J/mol besitzt, stark unterkühlbar und thermisch sehr stabil ist, ergibt sich die Mischung Mi B mit folgenden Eigenschaften:

Zusammensetzung der Mi B

80 mol % Mi A

20 mol % Verbindung Nr. 1c

Klärpunkt 69,5 °C

25 Auch nach 2 Wochen kristallisieren Proben von ca 200 mg Masse beim Lagern im Kühlschrank bei -12 °C nicht, auch nach 8 Std. Kühlen kleiner Probenmengen auf dem Mikroskopkühltisch bei

-20 °C erfolgt keine Kristallisation, so daß der stabile Schmelzpunkt wegen der starken Unterkühlbarkeit bisher nicht festgestellt werden konnte.

Elektrooptische Parameter bei 20 °C,

5 Schichtdicke 21 μm :

Schwellspannung $U_0 = 1,8 \text{ V/500 Hz}$

Anklingzeit (50 %) $t_E = 1940 \text{ ms}$

Abklingzeit (50 %) $t_A = 575 \text{ ms}$

Erfindungsanspruch

Unterkühlbare nematische Flüssigkristallgemische für optoelektronische Bauelemente, gekennzeichnet dadurch, daß die Gemische neue kristallin-flüssige 6-Alkylnaphthalin-2-carbonsäure/trans-4-alkylcyclohexylester/ enthalten.