DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **253 041 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 09 K 19/34**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

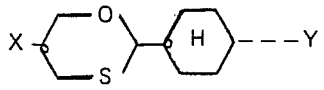
(21)	WP C 09 K / 294 924 3	(22)	02.10.86	(44)	06.01.88

(71) Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, Sektion Chemie, Mühlpforte 1, Halle, 4020, DD
(72) Zaschke, Horst, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Tschierske, Carsten, Dr. Dipl.-Chem.; Joachimi, Detlev; Demus, Dietrich, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Falkenhagen, Jana, Dipl.-Chem., DD

(54) Kristallin-flüssige nematische Gemische

(55) Flüssige Kristalle, nematische Gemische, optoelektronische Bauelemente, Modulation des Lichtes, Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen, Substituierte 2-Cyclohexyl-1,3-oxathiane, Komponenten für Gemische.

(57) Die Erfindung betrifft kristallin-flüssige nematische Gemische für optoelektronische Anordnungen zur Modulation des Lichtes sowie zur Darstellung von Ziffern, Zeichen und Abbildungen. Es wurde gefunden, daß neue trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathiane der allgemeinen Formel

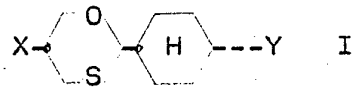


als Komponenten zur Herstellung nematischer Gemische mit hoher Stabilität und hohen Klärtemperaturen geeignet sind.

ISSN 0433-6461

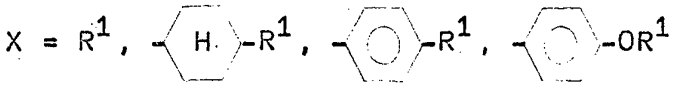
Erfindungsanspruch:

Kristallin-flüssige nematische Gemische, **gekennzeichnet dadurch,** daß neue trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathiane der allgemeinen Formel

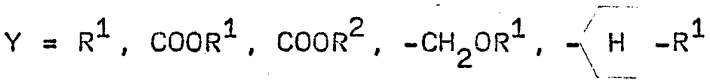


I

mit

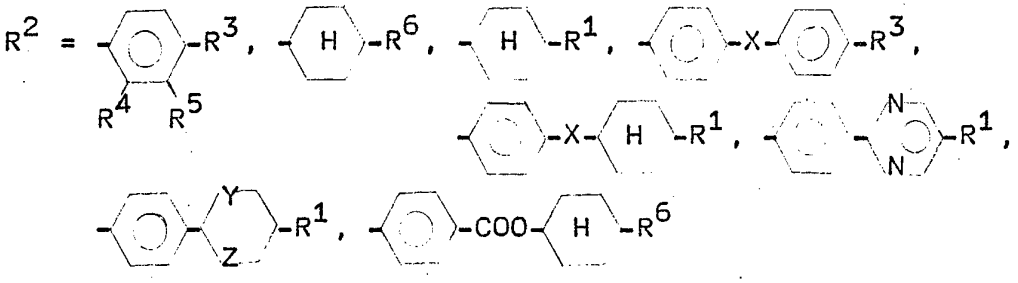


und



wobei

$R^1 = C_nH_{2n+1}$ mit n = 1...12



$R^3 = R^1, OR^1, COOR^1, OOCR^1, OCOOR^1, COR^1, CN$, Halogen
$R^4, R^5 = H,H/CH_3,H/H,CH_3/CN,H/H,CN/CN,CN$, wenn $R^3 \neq CN$
$R^6 = OR^1, CH_2OR^1, CN$, Hal, $COOR^1, OCOR^1$
mit
X = –COO–, –OOC–; Einfachbindung
und
X_1 = O, S sowie
Y = O,S
n = 1 bis 12
eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft kristallin-flüssige nematische Gemische für optoelektronische Anordnungen zur Modulation des durchgehenden oder zurückgeworfenen Lichtes sowie zur farbigen oder schwarz-weißen Wiedergabe von Ziffern, Zeichen und Abbildungen.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Die Anwendung nematischer Flüssigkeitkristalle in optoelektronischen Anordnungen erfordert bestimmte Eigenschaften bezüglich der Schmelz- und Klärtemperaturen, der dielektrischen und optischen Anisotropie, der Viskosität, der elektrischen Leitfähigkeit sowie der thermischen und chemischen Stabilität. Da trotz einer großen Zahl bekannter Flüssigkristallsubstanzen (D. Demus, H. Demus, H. Zaschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, Leipzig 1974; D. Demus, H. Zaschke, Flüssige Kristalle in Tabellen

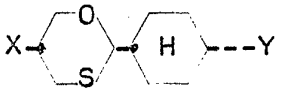
II, Leipzig 1984) keine reine Verbindung bekannt ist, welche auch nur näherungsweise diesen Anforderungen gerecht wird, werden für praktische Anwendungen ausschließlich Gemische benutzt. Diese Gemische werden durch die Auswahl und die Konzentration der Komponenten so zusammengestellt, daß sie die gewünschten Eigenschaften erhalten. Um jedoch die Eigenschaften in gezielter Weise modifizieren zu können, werden ständig neue Verbindungen, vorzugsweise abgeleitet von neuen Substanzklassen, gesucht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind optoelektronische Bauelemente, die sich stabil verhalten und für einen breiten Temperaturbereich einsetzbar sind.

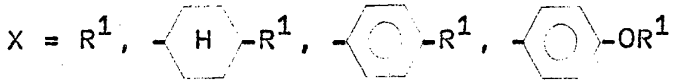
Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung sind nematische Gemische mit guter chemischer und thermischer Stabilität mit relativ niedrigen Schmelztemperaturen, welche die Klärtemperaturen nematischer Gemische erhöhen.
Es wurde gefunden, daß neue trans-5-Subst.-2-(trans-4-subst.-cyclohexyl)-1,3-oxathiane der allgemeinen Formel

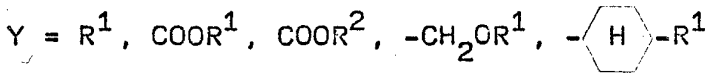


I

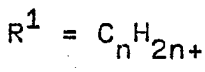
mit

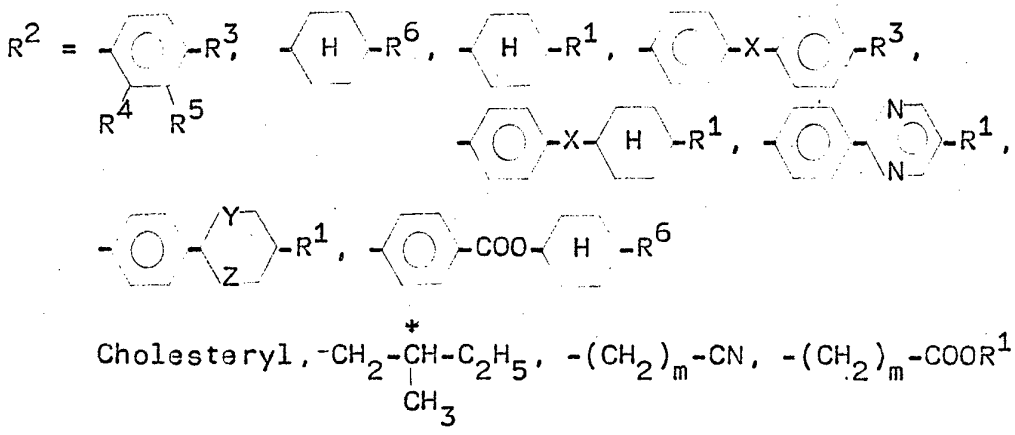


und



wobei

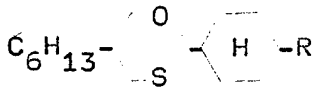




mit m = 2...8

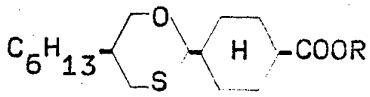
$R^3 = R^1, OR^1, COOR^1, OOCR^1, OCOOR^1, COR^1, CN$, Halogen
$R^4, R^5 = H,H/CH_3,H/H,CH_3/CN,N/H,CN/CN, CN$, wenn $R^3 \neq CN$
$R^6 = OR^1, CH_2OR^1, CN$, Hal, $COOR^1, OCOR^1$
mit X = –COO–, –OOC–, Einfachbindung
und X_1 = O, S sowie Y = O, S
n = 1 bis 12
als Komponenten zur Herstellung nematischer Gemische mit hoher Stabilität und hohen Klärtemperaturen geeignet sind.
Die Umwandlungstemperaturen der neuen Derivate des 1,3-Oxathians sind in den nachfolgenden Tabellen 1 bis 3 zusammengestellt.
Es bedeuten: K = kristallin-fest
S = smektisch
N = nematisch
Is = isotrop-flüssig

Tabelle 1



	R	K	S_B	N	Is
1/1	$COOCH_3$	.82	(.73)	— —	.
1/2	C_9H_{19}	. 2	.50	— —	.
1/3	C_5H_{11}	.74	.99,2	— —	.

Tabelle 2



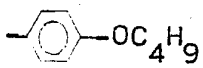
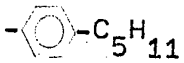
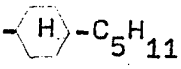
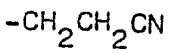
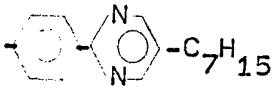
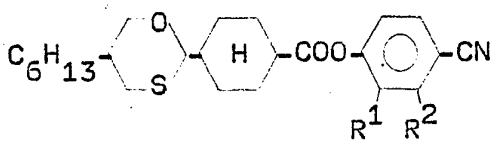
	R	K	S	N	Is
2/1		.< 40	.141	.185	.
2/2		.< 20	.122,5	.157,5	.
2/3		.81	.136,8	.163,1	.
2/4		.90	(.80)	— —	
2/5		.?	— —	.256	.

Tabelle 3



	R^1	R^2	K	S	N	Is
3/1	H	H	.103	(.70)	.205	.
3/2	H	CH_3	. 86	(.58)	.137	.
3/3	CH_3	H	.116	— —	.185	.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:
Mit Hilfe eines Differential-Scanning-Colorimeters wurden die Schmelzenthalpien $\Delta_F H$ zweier neuer Stoffe bestimmt:

Substanz	$\Delta_F H$ [kJ/mol]
1/3	24,1
2/3	25,9

Diese sehr niedrigen Schmelzenthalpien ergeben in eutektischen Gemischen eine sehr starke Schmelzpunkterniedrigung, was zur Erlangung niedrig schmelzender Gemische sehr erwünscht ist.

Beispiel 2:
An zwei neuen erfindungsgemäßen Substanzen wurden die optischen Doppelbrechungen Δn bei einer Wellenlänge $\lambda = 589\,nm$ bestimmt:

Substanz	T [°C]	Δn
1/3	28,0	0,1015
2/3	31,0	0,0750

Diese sehr niedrigen Werte der Doppelbrechung sind für viele Anwendungen, insbesondere auch den Guest-Host-Effekt, sehr vorteilhaft.

Beispiel 3:
In optoelektronischen Zellen auf der Basis des Schadt-Helfrich-Effektes (TNP-Zelle) wurden mit nachfolgenden Mischungen die angegebenen Daten gemessen.
Grundmischung Mi 24, bestehend aus

4-n-Propylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	22,4 Mol-%
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	20,2 Mol-%
4-n-Pentylcyclohexancarbonsäure-4'-cyanphenylester	22,4 Mol-%
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-ethoxyester	13,3 Mol-%
4-n-Butylcyclohexancarbonsäure-4'-n-hexyloxyester	21,7 Mol-%

Mi 24 mol-%	Substanz Nr.	Mol-%	Klp [°C]	K_o [V]	τ_E^{50} [ms]	τ_A^{50} [ms]	P	N_{max}
100	—	—	68	2,14	38	64	0,2	31
90	1/3	10	68	1,81	63	86	0,19	33
90	2/3	10	80	2,09	31	58	0,20	29

Betriebsspannung: $U = 2U_o$ Frequenz: 500 Hz
U_o = Schwellenspannung
Temperatur: 22 °C
Schichtdicke: 10 μm
τ_E^{50} = Einschaltzeit bei 50 % Änderung der Durchlässigkeit
τ_A^{50} = Abklingzeit bei 50 % Änderung der Durchlässigkeit

$$p = \frac{V_{50} - V_{10}}{V_{10}}$$ Steilheit der Charakteristik

Maximales Multiplexverhältnis

$$N_{max} = \left[\frac{(1 + p)^2 + 1}{(1 + p)^2 - 1} \right]^2$$