

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 10726

(54) Cristaux liquides nématiques et procédé pour leur fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 3/34.

(22) Date de dépôt..... 18 juin 11982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RDA, 25 juin 1981, n° WP C 09 K/231 119 et WP C 07 C/231 120.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 31-12-1982.

(71) Déposant : VEB WERK FÜR FERNSEHELEKTRONIK IM VEB KOMBINAT MIKROELEKTRONIK,
résidant en RDA.

(72) Invention de : Dietrich Demus, Wolfgang Weissflog et Horst Kresse.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Bert, de Keravenant et Herrburger,
115, bd Haussmann, 75008 Paris.

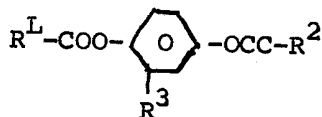
" Cristaux liquides nématiques et procédé pour leur fabrication ".

L'invention concerne des cristaux liquides
5 nématiques destinés à l'insertion dans des composants
opto-électroniques, pour réaliser une modulation de la
lumière incidente ou réfléchie notamment pour l'affichage
de chiffres, signes et images. Elle s'étend à un procédé
pour la fabrication de tels cristaux.

10 Les cristaux liquides font preuve, en raison
de leur anisotropie diélectrique d'une interaction spé-
ciale avec les champs électriques et ils peuvent en consé-
quence être orientés. Les cristaux liquides nématiques
dont l'anisotropie diélectrique est positive s'orientent
15 parallèlement au champ électrique, tandis que ceux dont
l'anisotropie diélectrique est négative, en revanche,
s'orientent perpendiculairement à ce champ. En raison de
la relaxation diélectrique, il peut se produire, avec
certains cristaux liquides qui possèdent aux basses fré-
20 quences une anisotropie diélectrique positive, que ces
cristaux acquièrent, au-dessus de la fréquence de relaxa-
tion, une anisotropie diélectrique négative. Au voisinage
de la fréquence de relaxation (fréquence d'isotropie),
l'anisotropie diélectrique est nulle. Il a déjà été pro-
25 posé d'arriver à tirer parti de cet effet dans les affi-
chages opto-électroniques, l'affichage étant opéré avec
deux fréquences (brevet DDR 107 561).

Ce mode d'asservissement permet de modifier la durée d'enclenchement aussi bien que la durée de déclenchement exclusivement en modifiant l'intensité du champ électrique, de telle sorte que, en fonctionnement normal, on peut raccourcir notablement la durée de retour à l'état de repos de l'information diélectrique. Cependant, les substances utilisées à cet effet jusqu'ici possèdent soit une fréquence de relaxation d'une élévation peu pratique (dans la zone des MHz), une température de fusion trop élevée, ou encore elles sont chimiquement et thermiquement instables. Le 1,4-bis (4-acyloxy)-benzène, 2-subst., connu jusqu'ici [WP 106 933, 108 022, 108 023, 116 732, 139 575, 139 592 ; et aussi A. C. Griffin et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, 267 (1978) ; T. A. Rotinyan et al. Kristallografiya 23, 578 (1978)], dans lesquels le substituant en 2 est cependant très petit se prêtent également peu à un champ à deux fréquences en raison de leurs fréquences de relaxation élevées. En conséquence, on est toujours à la recherche de substances qui ne présentent tout au plus ces inconvénients que dans une faible mesure.

Les composés fabriqués par le procédé suivant l'invention, et formant des cristaux liquides, sont nouveaux et le procédé qui permet de les fabriquer n'était pas encore connu. Les 1,4-bis-(4-acyloxy)-benzène 2-subst. connus jusqu'ici et fabriqués par réaction d'une hydroquinone 2-subst. appropriée avec un acide benzoïque ou un acide cyclohexane carboxylique convenablement substitué ou un de leurs dérivés, répondant à la formule générale :



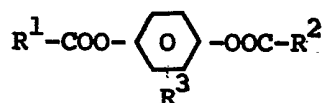
ont seulement des substituants à courte chaîne en posi-

tion deux sur le cycle benzénique. [WP 106 933, 108 022, 108 023, 116 732, 139 575, 139 592 ; A. C. Griffin, D. L. Wertz, A. C. Griffin jr. : Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, 267 (1978) ; T. A. Rotinyan, Ch. K. Rout, A. P. Kovshik, P. V. Adomenas, Yu. Yu. Dangvila, E. I. Ryumtsev : Kristallogr. 23, 578 (1978)]. Ces substances conviennent peu, toutefois, pour le fonctionnement en deux fréquences, car leurs fréquences de relaxation se situent relativement haut (dans la zone des MHz).

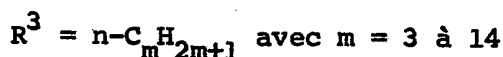
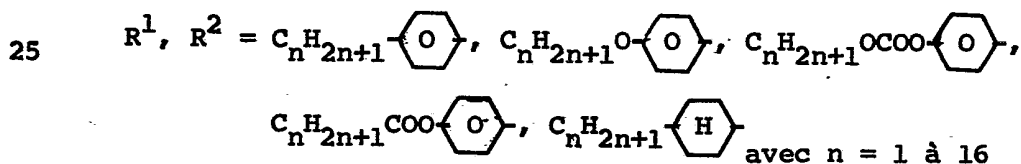
10 L'invention a en conséquence pour but de réaliser des cristaux liquides nématiques nouveaux présentant des fréquences de relaxation faibles, des températures de fusion basses, de bonnes stabilités chimique et thermique qui conviennent bien pour des dispositifs
15 électro-optiques, de préférence pour le fonctionnement à deux fréquences, l'invention s'étendant à un procédé pour la fabrication de ces cristaux.

On a constaté que les 2-n-alcoyl-1,4-bis-(4-actloxy)-benzène répondant à la formule générale :

20



où



30 conviennent très bien pour être utilisés dans des composants opto-électriques appropriés, purs ou en mélange.

Les fréquences de relaxation des cristaux liquides nématiques à anisotropie diélectrique positive sont fortement décalées vers les valeurs basses par addition de ces substances.
35

Les molécules des cristaux liquides doivent, comme le montrent déjà les recherches de Vorländer (D. Vorländer Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten, Leipzig 1924), de même que toute la littérature récente (D. Demus, H. Demus und H. Zschke, Flüssige Kristalle in Tabellen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 2. Auflage, Leipzig 1976), posséder une structure moléculaire la plus allongée possible.

Dans des substances du type des 1,4-bis-(4-acyloxy)-benzène subst. en 2, on ne peut par suite s'attendre à trouver des propriétés de cristaux liquides qu'avec de petits substituants en 2. Il est tout à fait surprenant que des dérivés substitués en position 2 avec des chaînes n-alcoyl assez longues possèdent des propriétés de cristaux liquides et, plus encore abaissent très fortement, dans les mélanges, les fréquences de relaxation.

Les substances suivant l'invention possèdent des stabilités thermique et chimique bonnes, et pour partie des températures de changement d'état très basses.

On a constaté que les 2-n-alcoyl-1,4-bis-(acyloxy)-benzènes qui se montrent très appropriés pour des composants opto-électroniques, de préférence pour le fonctionnement en deux fréquences, peuvent être fabriqués par réaction d'un acide benzoïque ou d'un acide cyclohexanecarboxylique substitué de façon appropriée, ou d'un de leurs dérivés réactifs, avec le 2-n-alcoyl-hydroquinone voulu, même sous forme de son phénolate, à 0 à 250°C, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte.

Les conditions de réaction nécessaires pour le procédé de l'invention sont déterminées par la réactivité du dérivé mis en oeuvre. Ainsi, les acides carboxyliques libres réagissent avec les hydroquinones dans des solvants appropriés, par exemple les tétrahydrofuranne, pyridine, diméthylformamide, avec des réactifs assurant la séparation d'eau comme le carbodiimide de dicyclohexyle.

Un mode de réaction recommandé réside dans la réaction d'un chlorure de benzoyle substitué avec un 2-alcoyl-hydroquinone en présence de bases organiques, comme, par exemple les pyridine, triéthylamine, quinoléine, ou des bases minérales, comme, par exemple les hydroxydes de potassium ou de sodium, le carbonate de sodium, l'hydrogène-carbonate de sodium. Les réactions seront aussi exécutées, de préférence, en présence d'un solvant inerte. On pourra utiliser en particulier les diéthyl et dibutyl-éther, dioxane, benzène ou toluène. Un excès des bases organiques utilisées, par exemple les pyridine, triéthylamine ou quinoléine peut servir en même temps de solvant.

La température de réaction peut se situer entre 0 et + 250°C, de préférence entre 100 et 140°C. A ces températures, les réactions d'estérification sont en général terminées au bout de 30 minutes à 24 heures.

Ces résultats diffèrent de ceux des études de Vorländer et autres mentionnées plus haut et des conséquences qu'on pensait pouvoir en tirer.

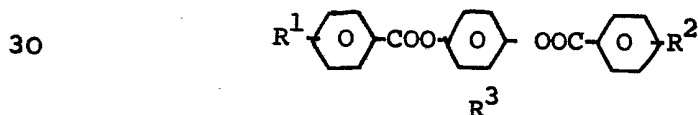
L'invention qui consacre cette différence est expliquée dans la description ci-après de six exemples de réalisation.

Exemple 1 :

Les tableaux 1 et 2 suivants indiquent les températures de changement d'état de quelques substances suivant l'invention.

Tableau 1 :

2-n-alcoyl-1,4-bis-(4-n-alcoyloxybenzoyloxy)-benzène



$\text{R}^1 = \text{R}^2$	R^3	K	N	I
CH_3O	C_3H_7	. 127	. 135,5	.
CH_3O	C_4H_9	. 122-124,5	. (105,5)	.

35

	$R^1 = R^2$	R^3	6		
			K	N	I
	CH_3O	C_5H_{11}	. 98-100	. (85)	.
	CH_3O	C_6H_{13}	. 90-91,5	. (77)	.
5	CH_3O	C_7H_{15}	. 81-82	. (70)	.
	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)	.
10	CH_3O	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	. 81-81,5	. (58)	.
	CH_3O	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	. 89-90	. (56)	.
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_3H_7	. 150-153	. 155-156	.
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	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	.
20	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	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	.
	C_6H_{13}	C_3H_7	. 56-59	. 107-107,5	.
25	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_4H_9	. 67-68	. 96,5	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	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	.
30	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_8H_{17}	. 66-68,5	. 77	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	C_9H_{19}	. 66-68	. 76,5	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	. 67-68	. 72	.
35	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	. 69-71	. 69	.
	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	. 62-65	. 67	.

		7			
	$R^1 = R^2$	R^3	K	N	I
	$C_6H_{13}O$	$C_{16}H_{33}$	. 58-61	. 64-64,5	.
	$C_7H_{15}O$	C_3H_7	. 56-58	. 99	.
5	$C_7H_{15}O$	C_4H_9	. 65-67	. 90	.
	$C_7H_{15}O$	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	.
10	$C_7H_{15}O$	C_8H_{17}	. 59-60	. 74	.
	$C_7H_{15}O$	C_9H_{19}	. 60-61	. 73,5	.
	$C_7H_{15}O$	$C_{10}H_{21}$	. 58-60	. 69,5	.
	$C_7H_{15}O$	$C_{11}H_{23}$	. 66-67,5	. 67,5	.
15	$C_7H_{15}O$	$C_{12}H_{25}$	. 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	.
25	$C_8H_{17}O$	C_8H_{17}	. 57-58,5	. 77,5	.
	$C_8H_{17}O$	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	.
30	$C_8H_{17}O$	$C_{12}H_{25}$	. 55-56	. 69,5	.
	$C_8H_{17}O$	$C_{16}H_{33}$	. 65-67	. 69-69,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_3H_7	. 49-51	. 91-91,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_4H_9	. 58-61	. 84-85	.
35	$C_9H_{19}O$	C_5H_{11}	. 64-66	. 78	.

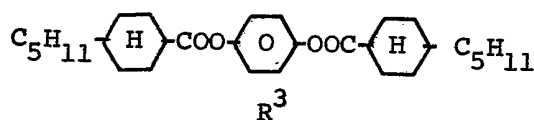
		8			
	$R^1 = R^2$	R^3	K	N	I
	$C_9H_{19}O$	C_6H_{13}	. 64-65	. 76-76,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_7H_{15}	. 53-54	. 73-73,5	.
5	$C_9H_{19}O$	C_8H_{17}	. 54-56	. 72,5	.
	$C_9H_{19}O$	C_9H_{19}	. 60-61	. 73	.
	$C_9H_{19}O$	$C_{10}H_{21}$	. 60-61	. 70	.
	$C_9H_{19}O$	$C_{11}H_{23}$	. 52-53,5	. 67,5	.
10	$C_9H_{19}O$	$C_{12}H_{25}$	. 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	.
15	C_3H_7	C_6H_{13}	. 63-65	. (33-33,5)	.
	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	.
20	C_6H_{13}	C_4H_9	. 54-57	. (37-38)	.
	C_6H_{13}	C_5H_{11}	. 48-51	. (30-31)	.
	C_6H_{13}	C_6H_{13}	. 27-29	. 28	.
	C_6H_{13}	C_7H_{15}	. 44-45	. (23,5)	.
25	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)	.
	C_6H_{13}	$C_{11}H_{23}$	. 62-64	. (15-15,5)	.
30	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	.
35	C_7H_{15}	C_6H_{13}	. 18-19	. 40,5-41,5	.
	$C_8H_{17}COO$	C_6H_{13}	. 70-72	. 94-95	.

$R^1 = R^2$	R^3	K	N	I
$C_8H_{17}COO$	C_7H_{15}	. 78-79,5	. 87-89	.
C_4H_9OCOO	C_6H_{13}	. 79-82	. 81-84	.
5 C_4H_9OCOO	C_7H_{15}	. 63-65	. 73-75	.

Tableau 2 :

2-n-alcoyl-1,4-bis-(4-n-pentyl-cyclohexanecarbonyloxy)
benzène

10



	R ³	K	N	I	Rendement (%)
15	C ₃ H ₇	. 58-58,5	. 99-100	.	57,0
	C ₄ H ₉	. 59-60	. 79	.	51,4
	C ₅ H ₁₁	. 64-65	. 66,5-67	.	46,5
20	C ₆ H ₁₃	. 41-43	. 58,5	.	38,1
	C ₇ H ₁₅	. 46-48	. 52	.	44,6

Exemple 2 :

Des viscosités élevées sont la cause de la
25 faiblesse des fréquences de relaxation des cristaux li-
quides nématiques.

Viscosités des 2-n-octyl-1,4-bis(4-n-octyloxybenzoyloxy)-benzènes, (en phase nématique γ_1)

	t/°C	25	56	64	76	80
30	η_1 /cSt	960	167	115	72	87

Comparativement la viscosité des esters 4-n-alcoyloxyphényliques de l'acide 4-n-alcoyloxybenzoïque est dix fois plus faible.

Example 3 :

35 Fréquences d'isotropie f_0 d'un mélange de

60 mol % de 2-n-octyl-1,4-bis-(4-n-octyloxybenzoyloxy)-benzène et de 40 mol % de 4-(β -cyanéthyl)-phénylester de l'acide 4-n-octyloxybenzoïque :

	t/°C	20	25	33	48
5	f ₀ /kHz	8	16	47	250

Le point de limpidité du mélange se monte à 68°C. A la température ambiante, la tension de seuil se situe dans la zone des basses fréquences, 2,5 V.

Exemple 4 :

10 Le mélange correspondant à l'exemple 3 est utilisé dans une cellule construite de la façon suivante : on place une mince couche (épaisseur de la couche 5 à 30 microns) du cristal liquide entre deux plaquettes de verre qui sont pourvues intérieurement d'une couche transparente conductrice de l'électricité (SnO₂ ou In₂O₃), et 15 l'on maintient l'écartement constant en introduisant des écarteurs. Cette disposition se trouve entre des polarisateurs croisés. Sous une tension de 5 V/ 50 kHz, la cellule arrête complètement la lumière, sous 5 V/ 12 kHz 20 s'établit en revanche l'état de transparence.

Exemple 5 :

Fabrication de 2-n-butyl-bis-(4-n-hexyloxybenzoyloxy)-benzènes.

A une solution de 1,66 g (0,01 mol) de 2-n-butyl-hydroquinone dans 50 ml de pyridine sèche, on 25 ajoute goutte à goutte à 0°C, tout en agitant, 4,81 g (0,02 mol) de chlorure de 4-n-hexyloxy-benzoyl . On laisse reposer 24 h à la température ambiante, à l'abri de l'humidité de l'air, on chauffe ensuite 30 minutes à 30 110°C, et on coule après refroidissement dans un mélange de 200 g de glace et 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. On sépare le précipité par aspiration, on lave avec de l'eau et un peu d'éthanol froid et on fait recristalliser à plusieurs reprises à partir d'éthanol.

35 Rendement : 4,15 g = 72,3 % de la théorie.

Point de fusion : 67 à 68°C, nématique jusqu'à 96,5°C.

Exemple 6 :

Fabrication de 2-n-hexyl-1,4-bis-(4-n-heptyl-benzoyloxy)-benzène.

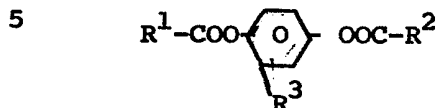
- 5 A une solution de 1,94 g (0,01 mol) de 2-n-hexyl-hydroquinone et 3 g de pyridine dans 50 ml de toluène, on ajoute goutte à goutte, à 100°C, tout en agitant, une solution de 4,77 g (0,02 mol) de chlorure de 4-n-heptyl-benzoyle dans 20 ml de toluène. On chauffe ensuite le mélange réactionnel pendant deux heures à l'ébullition, et on filtre après refroidissement. On lave le filtrat avec chaque fois 50 ml d'eau, de solution d'hydrogène carbonate de sodium à 5 %, et d'eau, sèche sur sulfate de sodium, et on évapore partiellement sous vide. L'huile
- 10
- 15 restante est reprise dans l'éthanol et on la fait cristalliser à -15°C. On répète la recristallisation jusqu'à ce qu'on obtienne un point de fusion et de transparence constant.

Rendement : 3,70 g = 61,9 % de la théorie.

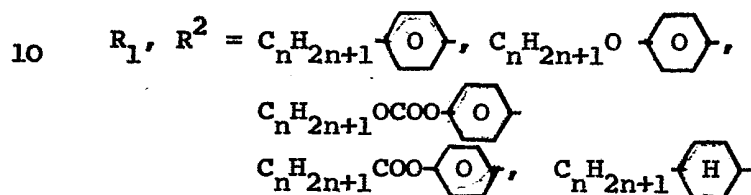
- 20 Point de fusion 18 à 19°C, point de transparence 40,5 à 41,5°C.

RE V E N D I C A T I O N S

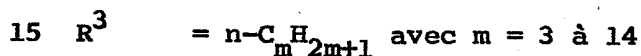
1°) Cristaux liquides nématiques caractérisés en ce qu'ils sont constitués par des composés répondant à la formule générale suivante :



formule dans laquelle :



avec $n = 1$ à 16



2°) Procédé pour la fabrication de nouveaux cristaux liquides constitués par des 2-n-alcyl-1,4-bis-(acyloxy)-benzènes pour composants opto-électroniques

20 suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un acide benzoïque ou un acide cyclohexane-carboxylique convenablement substitué, ou un dérivé capable de réagir, en particulier un chlorure d'acide, avec la 2-n-alcyl-hydroquinone correspondante, qui peut se

25 présenter aussi sous la forme de son phénolate, à 0 à 250°C, éventuellement en présence d'un solvant organique inerte ainsi qu'une base, quand on utilise un chlorure d'acide.