(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461 (11) **0151 950**

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.³ 3(51) **C 08 K 3/34**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 09 K/ 222 365 (22) 03.07.80 (44) 11.11.81

(71) siehe (72)
(72) DEMUS, DIETRICH,DR., HABIL.DIPL.-CHEM.;ISENBERG, ANDREAS,DIPL.-CHEM.;
PELZL, GERHARD,DIPL.-CHEM.;KRUECKE, BERND,DIPL.-CHEM.;DD;
ZASCHKE, HORST,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET HALLE-WITTENBERG, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

(54) ANWENDUNG KRISTALLIN-FLUESSIGER FARBSTOFFE

(57)Die Erfindung betrifft die Anwendung neuer kristallin-fluessiger Farbstoffe in nematischen kristallin-fluessigen Gemischen in optoelektronischen Bauelementen auf der Basis des Guest-Host-Effektes. Ziel der Erfindung sind kristallin-fluessige Farbstoffe fuer den Guest-Host-Effekt. Es wurde gefunden, dass als kristallin-fluessige Farbstoffe fuer den Guest-Host-Effekt Derivate des s-Tetrazins der allgemeinen Formel bedeuten, vorteilhaft angewendet werden koennen. -Formel-

Anwendung kristallin-flüssiger Farbstoffe

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Anwendung neuer kristallin-flüssiger Farbstoffe in nematischen kristallin-flüssigen Gemischen in optoelektronischen Bauelementen auf der Basis des Guest-Host-Effektes zur Modulation des durchgehenden oder auffallenden Lichtes, insbesondere zur farbigen Wiedergabe von Ziffern, Zeichen und Bildern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Flüssige Kristalle können auf Grund ihrer dielektrischen Anisotropie in elektrischen Feldern umorientiert werden. Wird dem Flüssigkristall ein dichroitischer Farbstoff zugesetzt, so ist ein Hin- und Herschalten zwischen einer Farbe und dem farblosen Zustand bzw. einer anderen Farbe möglich. Dieser als Guest-Host-Effekt bezeichnete Vorgang kann zur Konstruktion von optoelektronischen Bauelementen genutzt werden. [G.H.Heilmeier, L.A.Zanoni: Applied Physics Letters 13, 91 (1968)].

Es wurde bereits vorgeschlagen [WP 137 242], kristallin-flüssige Derivate des Tetrazins, die einen negativen Dichroismus aufweisen, als solche Farbstoffe für den Guest-Host-Effekt einzusetzen. Um hohe Kontraste in den Bauelementen zu erhalten, sind hohe Klärpunkte der eingesetzten Gemische vorteilhaft, wobei andererseits die Löslichkeit der Farbstoffe auch bei tiefen Temperaturen noch hinreichend groß sein muß. Die

bisher bekannten Farbstoffe sind im Hinblick auf diese Forderungen noch nicht optimal.

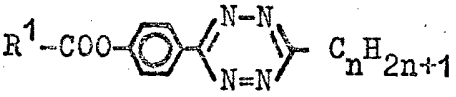
Ziel der Erfindung

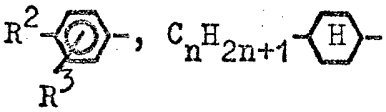
Ziel der Erfindung sind kristallin-flüssige Farbstoffe für den Guest-Host-Effekt, die hohe Kontraste aufweisen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, kristallin-flüssige Farbstoffe mit hohen Klärpunkten und ausreichender Löslichkeit bei tiefen Temperaturen aufzufinden.

Es wurde gefunden, daß als kristallin-flüssige Farbstoffe für den Guest-Host-Effekt Derivate des s-Tetrazins der allgemeinen Formel I

I 

wobei R^1 = 

R^2 = C_nH_{2n+1}-, $C_nH_{2n+1}O$-, $C_nH_{2n+1}OCOO$-, F-, Cl-, Br-, J-, NC-, O_2N-

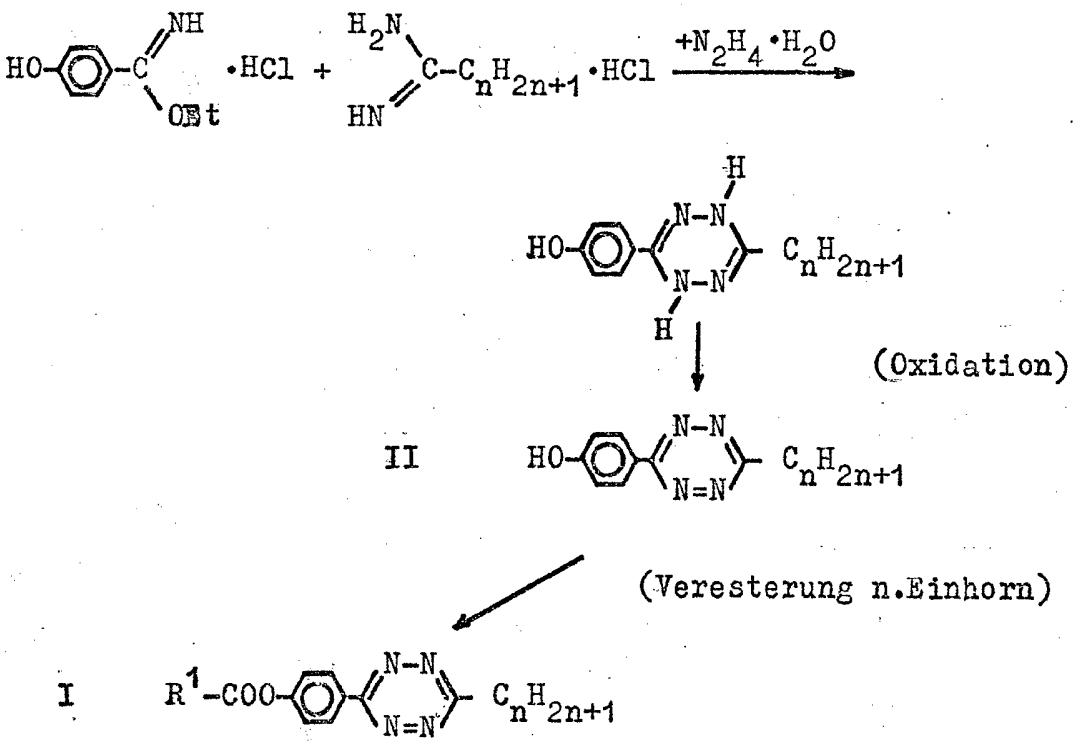
R^3 = H, F, Cl, Br, CH_3

mit n = 1 bis 12

bedeuten,

auf Grund ihrer hohen Klärpunkte und guten Löslichkeit auch bei tiefen Temperaturen hervorragend geeignet sind und demzufolge vorteilhaft angewendet werden können.

Die Synthese der Tetrazinderivate erfolgt nach folgendem Schema:



Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

3-Alkyl-6-[4-hydroxyphenyl]-s-tetrazine II

Variante A:

0.01 Mol Arylimidesterhydrochlorid werden in 10 ml Pyridin gelöst, mit 10 ml 85 %-igem Hydrazinhydrat versetzt und 10 Minuten gerührt. Anschließend werden o,03 Mol Alkanamidinhydrochlorid, in 10 ml Pyridin gelöst, unter Rühren zugesetzt und 15 Minuten am Rückfluß erhitzt. Danach wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsansatz zur Aufarbeitung in 200 ml Wasser gegossen.

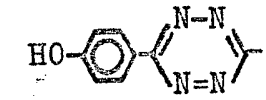
Aufarbeitung:

Das ausgefallene Dihydro-s-tetrazingemisch wird abgesaugt, in 100 ml Ether suspendiert, mit 50 ml 10 %-iger $NaNO_2$-Lösung unterschichtet und unter Rühren langsam 10 %-ige Essigsäure zugetropft. Das rote Tetrazin löst sich im Ether. Nach beendeter Reaktion wird neutral gewaschen, vom unlöslichen Diphenyl-s-tetrazin abfiltriert und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ethanol mehrmals umkristallisiert.

Variante B:

0,01 Mol Arylimidester-hydrochlorid werden unter Rühren und Wasserkühlung mit 15 ml 85 %-igem Hydrazinhydrat versetzt. Nach dem Entstehen einer klaren Lösung werden 0,03 Mol Alkanamidin-hydrochlorid zugesetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Dihydrotetrazingemisch wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und analog Variante A aufgearbeitet.

Auf diese Weise lassen sich z.B. folgende Vertreter herstellen:



II

n	Ausbeute %	F °C
1	50	228
3	48	181
6	41	148

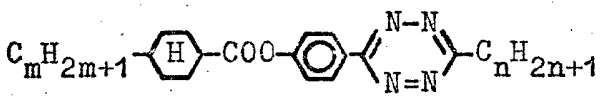
Beispiel 2

Trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure- bzw. 4-Subst.-benzoesäure-4-[6-alkyl-tetrazin-3-yl]-phenylester I

0,01 Mol der betreffenden Verbindung II werden in 1,5 ml Pyridin unter Kühlung mit 0,015 Mol des betreffenden Säurechlorids umgesetzt. Die Reaktion verläuft spontan unter Erwärmung. Nach 0,5 Stunden gießt man in Eiswasser und säuert mit konz. HCl an. Der Ester wird abfiltriert, mit Bicarbonatlösung gewaschen und aus Isopropanol bis zur Klärpunktkonstanz umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen 50-95 %.

Die nach folgenden Tabellen zeigen Beispiele der erfindungsgemäßen Substanzen mit ihren Umwandlungstemperaturen. Es bedeuten:
K = kristallin-fest; S_1, S_2 = smektisch 1, smektisch 2;
N = nematisch; is = isotrop flüssig.

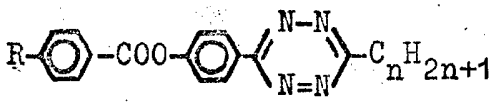
Tabelle 1



I

m	n	K	S_1	S_2	N	is
1	1	. 167	-	-	. 212	. (Zers.)
2	1	. 102	-	-	. 195	. (")
3	1	. 112	-	-	. 219	. (")
4	1	. 102	-	-	. 211	. (")
5	1	. 107	-	-	. 211	. (")
6	1	. 102	-	-	. 203	. (")
2	3	. 104	-	-	. 171	.
2	6	. 102	-	-	. 156	.
4	3	. 92	. 111	. 127	. 186	.
4	6	. 89	-	. 149	. 176	.
6	3	. 58	. 123	. 152	. 182	.
6	6	. 40	. 130	. 167	. 172	.

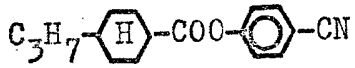
Tabelle 2

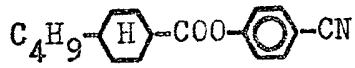


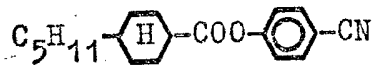
R	n	K	S_1	S_2	N	is
C_2H_5	1	. 140	-	-	. 194	.
C_2H_5	3	. 130	-	-	. 171	.
C_2H_5	6	. 101	-	-	. 155	.
C_6H_{13}	1	. 123	-	-	. 177	.
C_6H_{13}	3	. 105	-	-	. 160	.
C_6H_{13}	6	. 78	(. 60)	. 97,5	. 147,5	.
$C_5H_{11}O$	1	. 144	-	-	. 204	.
CN	1	. 223-225 (Zers.)				
CN	6	. 134	. 162	-	(Zers.)	

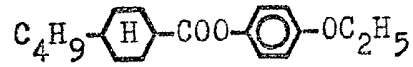
Beispiel 3

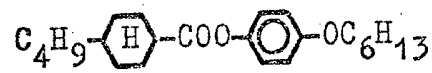
Einer farblosen nematischen Grundmischung, bestehend aus

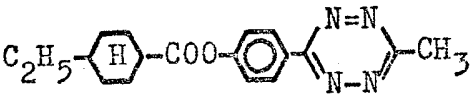
20 Gew. % 

19 " 

22 " 

13,3 " 

25,7 " 

werden 17 Gew.-%  zugemischt.

Die Mischung besitzt einen Schmelzpunkt von -7 bis -1 °C und einen Klärpunkt von 84 °C.

Die Mischung wird zwischen zwei transparenten Elektroden planar orientiert, d.h. der Moleküldirektor ist einheitlich parallel zu den Elektrodenflächen ausgerichtet. Wird das auffallende Licht durch einen Polarisator parallel zur Direktorrichtung polarisiert, so kann man beim Anlegen eines elektrischen Feldes kontrastreiche Farbumschaltungen von schwach rosa nach intensiv rotviolett beobachten.

Elektrooptische Daten einer derartigen Zelle (Schichtdicke 15 µm):

Schwellspannung: 1,3 Volt

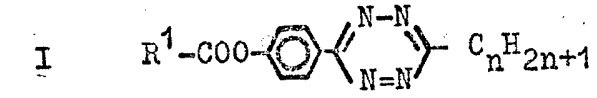
Betriebsspannung: 4 Volt

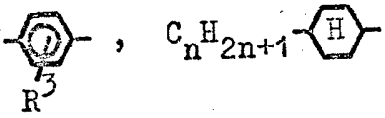
Anklingzeiten (50 % Intensitätsänderung): 639 ms (3 Volt)
482 ms (4 Volt)
125 ms (6 Volt)

Abklingzeit (50 % Intensitätsänderung): 350 ms.

Erfindungsanspruch

1. Anwendung neuer kristallin-flüssiger Farbstoffe für den Guest-Host-Effekt in nematischen kristallin-flüssigen Gemischen für optoelektronische Bauelemente auf der Basis von Tetrazinderivaten, gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen der allgemeinen Formel I



wobei R^1 = 

$R^2 = C_nH_{2n+1}-$, $C_nH_{2n+1}O-$, $C_NH_{2n+1}OCOO-$, F-, Cl-, Br-, J-, NC-, O_2N-

R^3 = H, F, Cl, Br, CH_3

n = 1 bis 12

bedeuten,
eingesetzt werden.