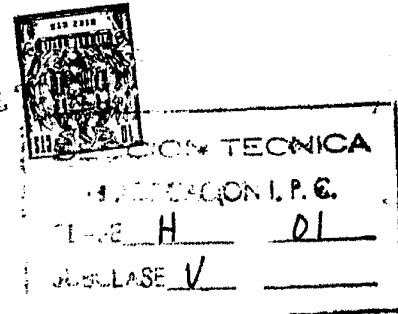


361006

P.- 39.707

RCA 59048

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de RADIO CORPORATION OF AMERICA

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, N. Y.,  
Estados Unidos de América.

por: " UNA VALVULA DE LUZ LIQUIDO-CRISTALINA".  
(Clase Internacional HO1v)



Las válvulas nemáticas de luz líquido-cristalinas y dispositivos de exposición, y los compuestos nemáticos líquido-cristalinos que se utilizan en dichas válvulas han sido descritos en la Patente de E.E.U.U, No. 3.322.485. Tales válvulas de luz son controladas por un campo eléctrico y funcionan cuando el material líquido-cristalino se encuentra en su estado semimórfico. En general, el dispositivo que tiene una cubierta delgada de material nemático líquido-cristalino es relativamente transparente a la luz cuando no se aplica un campo eléctrico a dicho material. El dispositivo parece oscurecerse en la región del campo eléctrico cuando se aplica este campo al material líquido-cristalino por sobre un valor de entrada, el cual valor depende de la composición líquido-cristalina que se ha empleado. Este oscurecimiento es debido a que la luz es disipada por dominios de las moléculas líquido-cristalinas que se alinean entre sí bajo la influencia del campo eléctrico. El cambio de características ópticas de los cristales líquidos que se describen en la presente memoria se cree que se debe al alineamiento de dominios de múltiples de moléculas de los cristales líquidos birefractarios en el campo eléctrico.

El efecto eléctrico-óptico debido al alineamiento de dominios de las moléculas nemáticas líquido-cristalinas en un campo eléctrico se puede emplear en paneles planos de exposición de los tipos o modalidades de transmisión, reflexión o absorción, en interruptores de luz y en otras aplicaciones. Los cristales líquidos de este tipo conocidos en el arte tienen temperaturas



L. 3 D.M.

de transición nemático-cristalinas relativamente altas. O séase, la temperatura a la cual el material adquiere su estado nemático semimórfico es relativamente alta. Como la composición nemática líquido-cristalina tiene  
5 que ser utilizada cuando se encuentra en su estado nemático semimórfico, es deseable emplear composiciones que tengan una temperatura de transición nemático-cristalina baja. También es deseable usar materiales de polarización alta de modo que el tiempo requerido para alinear  
10 los dominios en un campo eléctrico sea relativamente corto.

La válvula de luz líquido-cristalina a que se refiere la presente invención comprende una composición que incluye por lo menos un miembro del grupo de cristales líquidos nemáticos que consisten de p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila y p-n-octoxybenzylidina-p'aminobenzonitrila, y medios para aplicar un campo  
15 eléctrico a dicha composición.

La figura 1 es una representación esquemática de un cristal líquido nemático en su estado normal sin habersele aplicado un campo eléctrico.  
20

La Figura 2 es una representación esquemática de la nueva composición nemática-líquido cristalina en su estado de alineamiento inducido por el campo eléctrico.  
25

La Figura 3 es una vista en perspectiva en corte parcial de un dispositivo eléctrico-óptico representativo de la invención.  
30

La Figura 4 es una vista esquemática del dispositivo electro-óptico de la Figura 3 que muestra su operación entre polarizadores cruzados.



La composición nemática líquido-cristalina del tipo que se describe en esta memoria se cree que tiene sus moléculas ll dispuestas en dominios pequeños orientados libremente, según se muestra en la Figura 1, cuando se halla en su estado semimórfico, en la ausencia de un campo eléctrico. Se cree que al aplicarse un campo eléctrico suficientemente alto a la composición líquido-cristalina, los dominios tienden a alinearse entre sí, según se muestra en la Figura 2, de modo que una proporción substancialmente de los dominios y, por lo tanto, una proporción substancial de las moléculas líquido-cristalinas son alineadas paralelamente en general a la dirección del campo aplicado. El grado de alineamiento es una función de la potencia del campo.

En la práctica la exposición líquido-cristalina incluye dos elementos de plano con una película delgada líquido-cristalina entre los mismos. Uno de los elementos es transparente mientras que el otro puede ser transparente, reflejante o absorbente según la operación que se desee hacer con el dispositivo. Los conductores de línea y los conductores de columna, que pueden ser conductores transparentes, pueden ser aplicados a la superficie de cada uno de los elementos de plano para la aplicación de un campo eléctrico a porciones seleccionadas de la película líquido-cristalina. Todo esto se muestra y se considera en la patente conocida en el arte. Una representación específica de este tipo de válvula de luz se muestra en relación con la Figura 3. El novedoso dispositivo 30 consiste de las placas transparentes de soporte 31 y 32 de fondo y de frente respectivamente. Las



5 placas de soporte 31 y 32 son paralelas y están separadas entre sí por una distancia de un medio de mil aproximadamente (un "mil" equivale a una milésima de pulgada o séase 0,0254 mm.). En la cara interior 33 de la  
5 capa de fondo 31 hay un conjunto de tiras 35 paralelas, separadas, transparentes, conductoras y de electrodo de fondo. En la superficie interior 34 de la placa de frente 32 hay un conjunto de tiras conductoras 36 paralelas, separadas entre sí y transparentes. Las tiras conductoras 35 son perpendiculares mutuamente con las tiras  
10 36.

En este novedoso dispositivo el espacio que se encuentra entre las capas 31 y 32 de fondo y de frente, está lleno con una mezcla líquido-cristalina 37 que comprende proporciones de peso iguales de p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzotrilina y p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzotrila. Se puede sellar la mezcla en el dispositivo  
15 30 empleando un cemento "epoxy" (resina que contiene oxígeno) alrededor de los bordes del dispositivo. En la operación a modo de transmisión hay una fuente de luz en el mismo lado de la cara de frente del dispositivo 30 y el observador está en el mismo lado de la cara de fondo del dispositivo 30. El observador vé el dispositivo 30 uniformemente brillante cuando no se aplica un campo de efecto  
20 al dispositivo. Al aplicarse un campo de corriente continua ( D.C. ) o alterna (A.C.) de, por ejemplo, unos 10 voltios a cualquiera porción de la composición líquido-cristalina, esa porción se vé relativamente más brillante que el resto del dispositivo. Esta modalidad de operación  
25 es preferida debido a las proporciones de contraste más al-

30



tas que se observan en comparación con otras modalidades de operación. Cuando se opera el dispositivo en una modalidad de reflexión o en una de absorción, la fuente de luz y el observador se encuentran ambos del mismo lado que el frente de la placa 32 del dispositivo 30 y la placa de fondo se hace respectivamente reflectora o absorbente.

Al objeto de aumentar la proporción de contraste en la modalidad preferida de transmisión del dispositivo 30, es mejor utilizar el dispositivo 30 entre polarizadores cruzado 41 y 42, según se muestra en la Figura 4. Cuando el dispositivo se usa de esta manera se aprovechan las cualidades bi-refractáreas de la composición nemática líquido-cristalina que causa rotación del plano de polarización de la luz polarizada incidente en el mismo. En su operación la luz 43 de una fuente de luz 44 es polarizada al pasar a través del primer polarizador 41. La luz polarizada es transmitida a través del dispositivo 30 y cuando no se está aplicando ningún campo al dispositivo 30 una parte substancial de esa luz pasa a través del segundo polarizador 42. De ahí que al no estarse aplicando ningún campo, el dispositivo se vé uniformemente brillante por un observador 45. Esto se debe a la orientación libre de los dominios que causa la rotación de alguna luz polarizada, la cual luz en rotación puede así pasar a través del segundo polarizador 42. Cuando se aplica un campo eléctrico a través del dispositivo 30 los dominios de la novedosa composición líquido-cristalina se alinean de modo que las moléculas líquido-cristalinas están paralelas a la dirección de la luz in-



5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25  
  
30

cidente. Al ocurrir esto, el plano de polarización no es rotado y, por ello, el segundo polarizador 42 que es atravesado en relación con el primer polarizador 41, impide el paso de luz a través del mismo y el dispositivo parece oscurecerse a la vista del observador 45 en la región del campo aplicado. Cuando el dispositivo 30 es operado en combinación con polarizadores en cruz, se han observado proporciones de contacto de 10 a 1 aproximadamente. Una escala gris es posible ya que el grado de rotación de los dominios depende de la potencia de campo del campo eléctrico aplicado.

El dispositivo puede ser empleado en modalidad de reflexión con un solo polarizador y empleándose el mismo principio.

Otra modalidad de operación de este nuevo dispositivo es en combinación con tintes pleocroicos. En esta configuración se mezcla un tinte pleocroico con la composición nemática líquido-cristalina y la rotación y alineamiento de las moléculas líquido-cristalinas causan la rotación y alineamiento de las moléculas del tinte. Este efecto cambia las características de absorción del dispositivo al ser visto en la modalidad de transmisión con luz polarizada. Un ejemplo de un material de tinte es el rojo metálico.

Los compuestos líquido-cristalinos útiles en el dispositivo descrito son p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila; p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila ; y p-n-octoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila. Aunque estos materiales se pueden usar separadamente, es preferible usar mezclas de p-n-etoxybenzoylidina-p'-aminoben-



zonitrila con p-n -butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila, o mezclas de todos estos trescompuestos. Con el objeto de reducir substancialmente la temperatura de transición nemático-cristalina es preferible emplear mezclas

5 de 10 a 90 por ciento de peso de p-n -butozybenzylidina-p'-aminobenzonitrila con p-n -etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila o mezclas que contengan de 15 a 70 por ciento de peso de cada uno de estos compuestos. Las temperaturas de transición nemático-cristalinas más bajas que

10 se han logrado han sido con una mezcla compuesta de pesos iguales de p-n-butoxy-benzylidina-p'-aminobenzonitrila o una mezcla compuesta de pesos iguales de p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila, p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila, y p-n-octoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila. La Tabla siguiente muestra la comparación

15 entre temperaturas de transición nemático-cristalinas y las temperaturas de transición isotrópico-nemáticas de algunos de los compuestos particulares conocidos en el arte y las de los compuestos de p-n-alcoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila y las mezclas novedosas de los mismos.

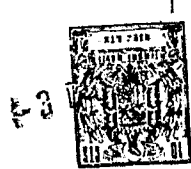
20 mos.



E-3

Composición	Temperatura (°C) de transición nemático-cristalina	Temperatura (°C) de tran- sición iso- trópico-nemá- tica	
5	p-axoxyanisola	116	135
	4,4'-bietoxyazoxybenzole	137	167
	4,4'-bi-n-pentoxy-azoxybenzole	79	121
	p-n-etoxybenzylidina-p'-amino- benzonitrila	105	130
10	p-n-butoxybenzylidina-p'-amino benzonitrila	63	106
	p-n-octoxybenzylidina-p'-amino benzonitrila	79	94,5
	p-n-etoxybenzylidina-p'-amino- benzonitrila y		
15	p-n-butoxybenzylidina-p'-amino- benzonitrila (en pesos iguales)	41	109
	p-n -etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila		
	p-n -butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila		
	p-n -octoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila (en pesos iguales)	50	91
20			

Los voltajes de entrada para una célula de un medio de mil de espesor y que contenga las mezclas nuevas son aproximadamente de 10 voltios A.C. o D. C. El tiempo de cambio para el cambio de una célula de un medio de mil de espesor a 100 voltios D. C. es en el orden de los 10 milisegundos para el "aumento de tiempo" y de unos 30 a 100 milisegundos para el "tiempo de caída". Por "tiempo de aumento" se quiere expresar el tiempo neces-



rio para alinear los dominios. Por "tiempo de caída" se quiere expresar el tiempo que toma para que los cristales líquidos regresen a su estado libre después que se quita la aplicación del campo.

5

Las mezclas novedosas comprenden afíles que tienen la fórmula estructural  $H \quad C \quad O - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$ .  
 $2n_1 \quad 1 \quad n$   
 Por lo general estos materiales se pueden preparar por la condensación de p-aminobenzonitrila con el p-alcoxybenzaldehído adecuado en una solución de benzole de reflujo con ácido benzolsulfónico como catalítico y remoción azeotrópica del agua. La purificación del compuesto se logra generalmente por recristalización repetida de una solución de hexano a una temperatura de transición isotrópico-nemática constante.

10

15

Por ejemplo, el compuesto o composición de p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila se puede preparar de la manera siguiente: una solución de 0,10 moles de p-aminobenzonitrila, 0,10 moles de p-etoxybenzaldehído, 0,1 gramos de ácido sulfónico de benzole en 500 mililitros de benzole se mantiene en reflujo durante unas tres horas. Se usa una trampa Dean Stark para recoger el agua que se quita azeotrópicamente. Después del reflujo se quita el disolvente por evaporación a baja presión en un evaporador de película rotante. Se recoge el residuo y se le recristaliza varias veces del hexano.

20

25

El compuesto de p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila es preparado de una manera similar excepto que se usa p-butoxybenzaldehído en vez de etoxybenzaldehído indicada anteriormente. De manera parecida se prepara la p-n-octoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila sustituyendo la p-octoxy-benzaldehído por etoxybenzaldehído en

30



el ejemplo anterior.

5                   Con el objeto de preparar las mezclas nuevas se pesan los compuestos cristalinos puros en un recipiente para lograr los pesos proporcionales deseados y se calienta la mezcla al punto de fundición isotrópica de modo de formar una solución isotrópica. Se deja enfriar la solución isotrópica a cero grado centígrado y se le hace sólida durante este enfriamiento. La masa sólida resultante puede ser fragmentada en porciones pequeñas que se pueden colocar en un tubo capilar o en una ampolla de cristal para determinación del punto de fundición. Las mezclas se pueden introducir en el dispositivo líquido-cristalino mediante la separación de los elementos de soporte planos con una cuña o sellando tres lados con un cemento epoxy y dejando un espacio entre los elementos. La composición líquido-cristalina es entonces calentada a una temperatura mayor que su temperatura de transición nemático-cristalina e inyectada en el espacio entre los dos elementos de plano, por ejemplo, por medio de una jeringuilla.

10

15

20

25                   Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 5 de Diciembre de 1967, Nº 688.122 se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A



Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes.

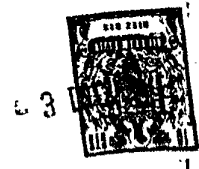
5                   1.- Una válvula de luz líquido-cristalina que comprende una composición que incluye un miembro por lo menos del grupo de cristales líquidos nemáticos consistentes de p-n-butoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila y p-n-octoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila, y medios para  
10                   aplicar un campo eléctrico a dicha composición.

                  2.- Una válvula de luz líquido-cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada además porque dicha composición incluye p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila.

15                   3.- Una válvula de luz líquido-cristalina del tipo que se describe en la reivindicación 2 en la que dicha mezcla de cristales nemático-líquidos consisten esencialmente de 10 a 90 por ciento por peso de p-n-etoxybenzylidina-p'-aminobenzonitrila con desde 90-10 por ciento  
20                   por peso de p-n-butoxy-benzylidina-p'-aminobenzonitrila.

                  4.- La válvula de luz líquido-cristalina descrita en la reivindicación 3 en la que dicha mezcla de cristales nemático-líquidos consisten esencialmente de aproximadamente 50 por ciento por peso de cada componente y en que dicho dispositivo incluye polarizadores cruzados entre los cuales se coloca dicha mezcla líquido-cristalina.  
25

                  5.- Una válvula de luz líquido-cristalina según se describe en la reivindicación 2 en la que la mezcla  
30                   nemática líquido-cristalina es compuesta de desde 15 a



70 por ciento por peso de p-n-etoxibenzyldina-p' amino-  
benzonitrila, desde 15 a 70 por ciento por peso de p-n-  
butoxybenzyldina-p'-aminobenzonitrila, y desde 15 a  
70 por ciento por peso de p-n-octoxybenzyldina-p'-ami-  
nobenzonitrila.

5

6.- La válvula de luz líquido-cristalina que  
se describe en la reivindicación 5 en la que la mezcla  
nemática líquido-cristalina es compuesta de pesos apro-  
ximadamente iguales de cada componente, estando dicha  
mezcla situada entre polarizadores cruzados.

10

7.- Una válvula de luz líquido-cristalina de  
acuerdo con la reivindicación 1 en la que la composición  
es en forma de una capa delgada.

15

8.-La válvula de luz líquido-cristalina que  
se describe en la reivindicación 7 en la que dicha vál-  
vula de luz incluye un tinte pleocroico en solución con  
dicha mezcla nemática líquido-cristalina.

20

9.-Una válvula de luz líquido-cristalina.  
Tal y como se ha descrito en la Memoria que  
antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y con los fines que se han especificado.

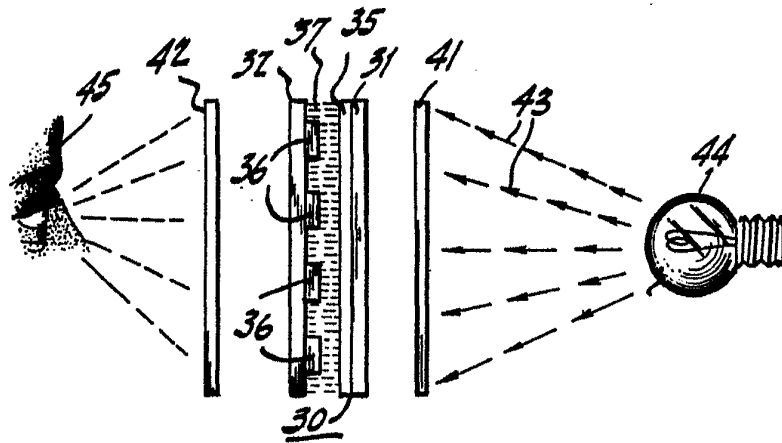
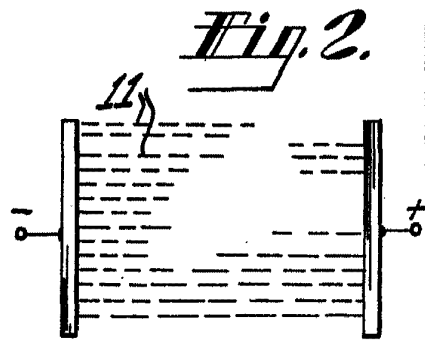
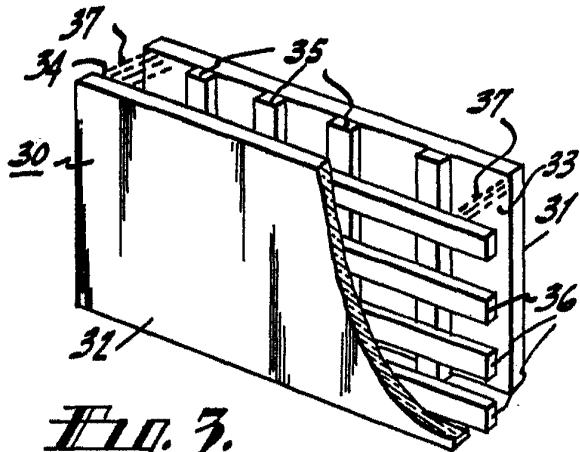
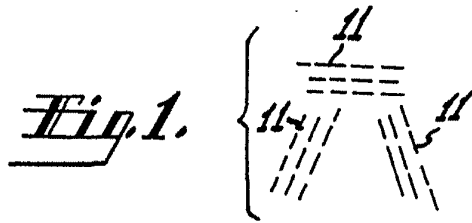
Esta Memoria consta de trece hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

25

Madrid,

P. A.

Alfredo de la Haza  
Por Fianza



*Handwritten signature or initials.*