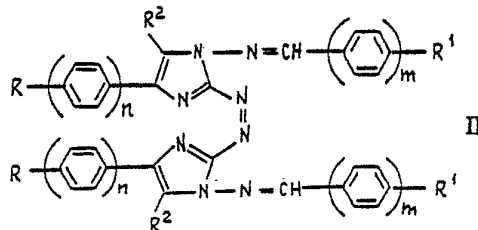
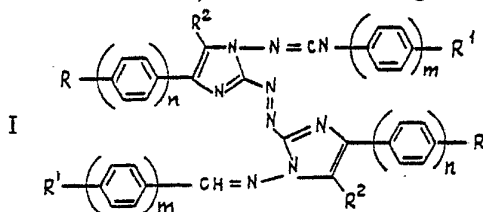


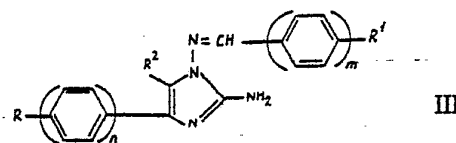
РСТ

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюроМЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ
С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

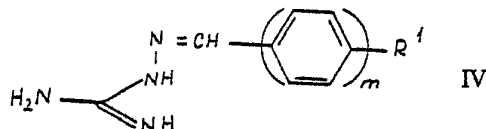
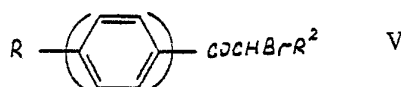
(51) Международная классификация изобретения ³ : C09K 3/34; C07D 233/88	A1	(11) Номер международной публикации: WO 82/00472 (43) Дата международной публикации: 18 февраля 1982 (18.02.82)
(21) Номер международной заявки: PCT/SU81/00059 (22) Дата международной подачи: 25 июня 1981 (25.06.81) (31) Номера приоритетных заявок: 2967265/23 2967311/23 2967803/23 2967844/23 (32) Дата приоритета: 31 июля 1980 (31.07.80) 31 июля 1980 (31.07.80) 31 июля 1980 (31.07.80) 31 июля 1980 (31.07.80)	(33) Страна приоритета: SU (71) Заявители, и (72) Изобретатели: ИВАШЕНКО Александр Васильевич [SU/SU]; Долгопрудный 141700, Московской обл., ул. Первомайская, д. 44а, кв. 57 (SU) [IVASHCHENKO, Aleksandr Vasilevich, Dolgoprudny (SU)]. ЛАЗАРЕВА Валентина Тимофеевна [SU/SU]; Долгопрудный 141700, Московской обл., ул. Октябрьская, д. 22, к. 3, кв. 19 (SU) [LAZAREVA, Valentina Timofeevna, Dolgoprudny (SU)]. ПРУД-... (см. на обор.) (continued on the back of this page)	

(54) Title: DERIVATIVES OF 2,2¹-AZOIMIDAZOLE, METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF, LIQUID CRYSTAL MATERIAL AND ELECTRO-OPTICAL DEVICE(54) Название изобретения: ПРОИЗВОДНЫЕ 2,2¹-АЗОИМИДАЗОЛА, СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ, ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО(57) Abstract: Derivatives of 2,2¹-azoimidazole of a general formula I or II:wherein R and R¹ are H, alkyl C₁-C₁₂, alkoxy C₁-C₁₂, NO₂;R² is H, alkyl C₁-C₃;n, m are integers from 1 to 3, but when n = m = 1 it is excluded that R = R¹ = R² = H.

A method of obtaining the said substances consists in oxidation with manganese dioxide of the composition of a formula III:

wherein R, R¹, R², n, m are as above mentioned, excluding the compositions with R = R¹ = R² = H and n = m = 1.

The substances of formula I and II can be obtained by interaction of amino guanidin hydrazone of formula IV:

wherein R¹ and m are as above mentioned, with α-bromoketone of a general formula V:wherein R, R², n are as above mentioned.

A liquid crystal material is characterized by the fact that it contains a liquid crystal matrix and 0.4 to 3.5 per cent by weight of the substance of formula I or II or a mixture thereof, including the substances of the general formula I or II where R = R¹ = R² = H and n = m = 1. An electro-optical device comprises a dichroic body consisting of a layer of the above-mentioned liquid crystal material placed between transparent electrodes provided with a controllable voltage source. The substances of formula I or II can be used for obtaining liquid crystal materials which, in their turn, can be used in electro-optical devices for information displaying and processing systems in electronic industry.

(71) Заявители, и

(72) Изобретатели:

(продолжение) (continuation)

НИКОВА Елена Карловна [SU/SU]; Долгопрудный 141700, Московской обл., Лихачевское ш., д. 20, кв. 29 (SU) [PRUDNIKOVA, Elena Karlovna, Dolgoprudny (SU)]. РУМЯНЦЕВ Владимир Григорьевич [SU/SU]; Долгопрудный 141700, Московской обл., Лихачевское ш., д. 20, корп. 1, кв. 165 (SU) [RUMYANTSEV, Vladimir Grigorevich, Dolgoprudny (SU)]. ПЛЮСНИНА Тамара Сергеевна [SU/SU]; Долгопрудный 141700, Московской обл., Лихачевское ш., д. 20, кв. 22 (SU) [PLYUSNINA, Tamara Sergeevna, Dolgoprudny (SU)]. НЕФЁДОВ Виктор Андреевич [SU/SU]; Москва 111634, пер. Обуха, д. 4, кв. 62 (SU) [NEFEDOV, Viktor Andreevich, Moscow (SU)]. БЛИНОВ Лев Михайлович [SU/SU]; Москва 127540, ул. Дубнинская, д. 2, корп. 5, кв. 79 (SU) [BLINOV, Lev Mikhailovich, Moscow (SU)]. ТИТОВ Виктор Васильевич [SU/SU]; Москва 125414, ул. Фестиваль-

ная, д. 12, кв. 95 (SU) [TITOV, Viktor Vasilevich, Moscow (SU)]. СЕВОСТЬЯНОВ Владимир Петрович [SU/SU]; Саратов 410052, ул. Б. Хмельницкого, д. 20/24, кв. 25 (SU) [SEVOSTYANOV, Vladimir Petrovich, Saratov (SU)]. ШОШИН Вадим Михайлович [SU/SU]; Фрязино 141100, Московской обл., ул. Полевая, д. 7, кв. 69 (SU) [SHOSHIN, Vadim Mikhailovich, Fryazino (SU)].

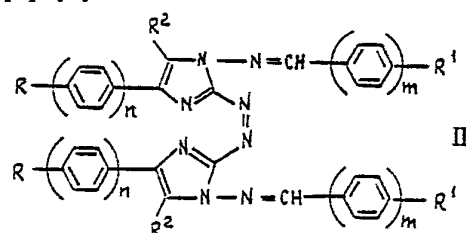
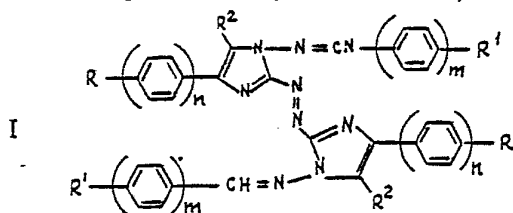
(74) Агент: ТОРГОВО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ПАЛАТА СССР [SU/SU]; Москва 103012, ул. Куйбышева, д. 5/2 (SU) [USSR CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY, Moscow (SU)].

(81) Указанные государства: CH, DE, GB, JP, NL, RO, US

Опубликована

С отчетом о международном поиске

(57) Аннотация: Производные 2,2'-азоимидазола, имеющие общую формулу I или II:

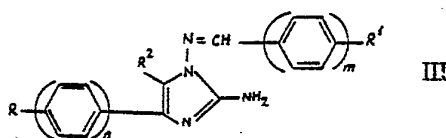


где R и R¹ - H, алкил C₁-C₁₂, алкоксил C₁-C₁₂, NO₂;

R² - H, алкил C₁-C₃;

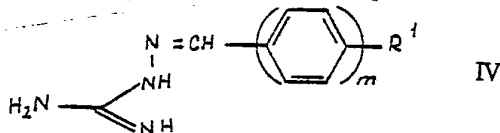
n, m - 1-3, но при n = m = 1, исключается R = R¹ = R² = H.

Способ получения указанных веществ заключается в окислении двуокисью марганца соединения формулы III:

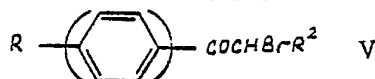


где R, R¹, R², n, m имеют вышеуказанные значения, исключая соединения, в которых R = R¹ = R² = H, n = m = 1.

Указанные вещества формулы I или II можно получать при взаимодействии гидразона амингуанидина формулы IV:



где R¹ и m имеют вышеуказанные значения с α-бромкетонем общей формулы V:



где R, R², n имеют вышеуказанные значения.

Жидкокристаллический материал характеризуется тем, что содержит жидкокристаллическую матрицу и 0,4-3,5% вес. вещества формулы I или II, или их смеси, включая соединения общей формулы I и II, в которых R = R¹ = R² = H, n = m = 1. Электрооптическое устройство включает дихроичное тело, которым является слой названного жидкокристаллического материала, заключенное между прозрачными электродами, снабженными источником управления напряжением. Названные вещества формулы I или II найдут применение для получения жидкокристаллических материалов, которые, в свою очередь, могут быть использованы в электрооптических устройствах для систем отображения и обработки информации в электронной промышленности.

ПРОИЗВОДНЫЕ 2,2'-АЗОИМИДАЗОЛА, СПОСОБ ИХ
ПОЛУЧЕНИЯ, ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО

Область техники

5 Настоящее изобретение относится к новым дихроич-
ным красителям для жидких кристаллов, а более конкретно
к производным 2,2'-азоимидазола, способу их получения,
жидкокристаллическому материалу и электрооптическому
устройству.

10 Предшествующий уровень техники

В настоящее время из производных 2,2'-азоимидазо-
ла известен I,I'-бисбензилиденамино-4,4'-дифенил-2,2'-
азоимидазол, описанный в журнале *ФРГ / Chem. Ber.*
том 101, издано в сентябре 1968, Ферлаг Хеми, Вальгхайм
15 Beyer A. Hetzheim, H. Honeck, D. Linq, T. Pyl.
"Синтез новых производных имидазола" стр. 3151-3162/.

Однако полезность указанного соединения нигде
не описана.

В настоящее время известно большое количество
20 красителей для жидкокристаллических материалов, прояв-
ляющих положительный дихроизм /пат. США 3703329 по кл.
350-150 опубликован 21.II.1972г./. При планарной ориен-
тации жидкокристаллического материала, например, с поло-
жительной диэлектрической анизотропией, включающего в
25 свой состав краситель с положительным дихроизмом / $S > 0$ /,
в электрооптическом устройстве рабочее поле выглядит
окрашенным. Если к электрооптическому устройству прило-
жить напряжение больше определенной пороговой величины,
ориентация жидкокристаллического материала становится
30 гомеотропной и рабочее поле выглядит слабо окрашенным.
Красители с отрицательным дихроизмом в указанных выше
условиях дают обратную картину, а комбинация красителей
с положительным и отрицательным дихроизмом позволяет
получить переключение цвета в электрооптическом устрой-
35 стве, при условии, если указанные красители имеют в ви-
димой области спектра спектрально разнесенные полосы
поглощения.

Если, как указывалось выше, красители с положи-



-2-

5 тельным дихроизмом известны в достаточно большом ассортименте, то красители с отрицательным дихроизмом, представляющие практический интерес, ограничиваются производными тетразина /например, патенты Франции 2416253, 2422707, 2428666 по классу C09 K 3/34 опубликованные соответственно в 1978г., 1978г. и 1979г.г./.

10 Из красителей для жидкокристаллических материалов, имеющих две полосы поглощения в видимой области спектра с противоположным по знаку дихроизмом, известен лишь бисмероцианин, который имеет полосу поглощения с максимумом при 574 нм / $S > 0$ / и полосу поглощения с максимумом при 482 нм / $S < 0$ / / Доклады академии Наук СССР, т.220, издан в феврале 1975г. /Издательство "Наука" Москва/: Л.М.Блинов, Г.Г.Дядюша, Ф.А.Михайленко, И.Л.Мушкало, В.Г.Румянцев "Поляризация полос поглощения растворов биспиридиновых красителей в жидких кристаллах", стр.860-862/. Однако, указанный краситель имеет с одной стороны полосы поглощения, положение которых в видимой области спектра не обеспечивает приемлемый для глаза человека контраст. Кроме того, этот краситель позволяет получить в электрооптическом устройстве светлые знаки на темном фоне, что также неудовлетворительно воспринимается глазом человека.

25 Красители же для жидкокристаллических материалов, имеющие две спектрально разнесенные полосы поглощения в видимой области спектра, причем, длинноволновую полосу с отрицательным дихроизмом, а коротковолновую с положительным дихроизмом, вообще не известны.

30 В связи с отсутствием дихроичных красителей последнего типа, отсутствуют и соответствующие жидкокристаллические материалы и электрооптические устройства.

Раскрытие изобретения

35 В основу настоящего изобретения положена задача, которая состояла в поиске новых производных 2,2'-азоимидазола, имеющих в видимой области спектра две спектрально разнесенные полосы поглощения, причем, чтобы длинноволновая полоса проявляла в жидкокристаллическом материале отрицательный дихроизм, а коротковолновая -

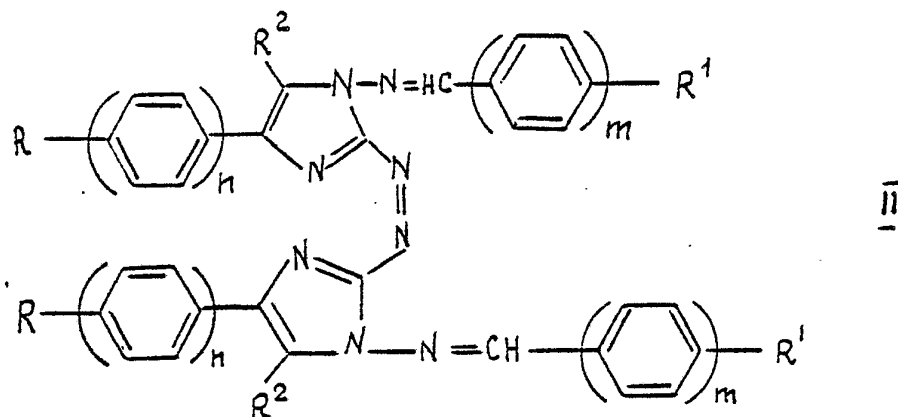
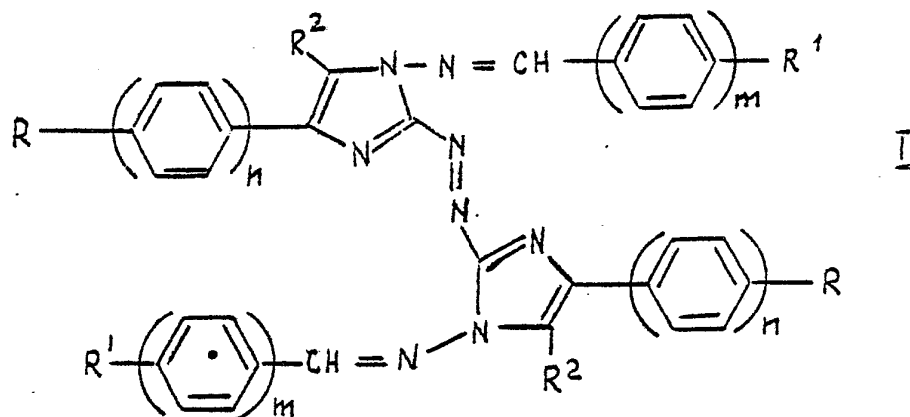


-3-

положительный дихроизм, разработке способа получения этих производных 2,2'-азоимидазола и создание на их основе жидкокристаллического материала и электрооптического устройства.

- 5 Указанная задача осуществляется тем, что найдены производные транс и цис 2,2'-азоимидазола, имеющие, согласно настоящему изобретению, общую формулу I или II:

10



- 15 в которых R и R' - имеют одинаковые или различные значения и представляют собой каждый атом водорода, радикал алкил или алкоксил, содержащие от I до 12 атомов углерода, N O₂; R² - атом водорода или алкил, содержащий от одного до трех атомов углерода; n и m -

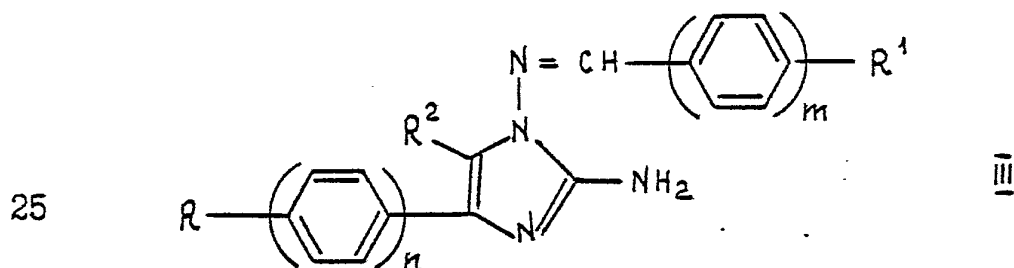
-4-

имеют одинаковое или различное значение и представляют собой целые числа от 1 до 3, причем, когда $n = m = 1$, исключается соединение, в котором $R = R' = R^2 = H$.

Производные 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II имеют в видимой области спектра две спектрально разнесенные полосы поглощения, причем, длинноволновая полоса проявляет отрицательный, а коротковолновая - положительный дихроизм. Строение новых соединений общей формулы I и II подтверждается данными элементного анализа, электронными спектрами и дихроизмом, полос поглощения, измеренным в жидкокристаллической матрице. В электронных спектрах транс-2,2'-азоимидазолов общей формулы I, как и следовало ожидать, длинноволновые полосы поглощения смещены bathochromно, по сравнению с соответствующими полосами в электронных спектрах цис-2,2'-азоимидазолов общей формы II.

Согласно настоящему изобретению, производные 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II получают путем окисления имидазола общей формулы III:

20

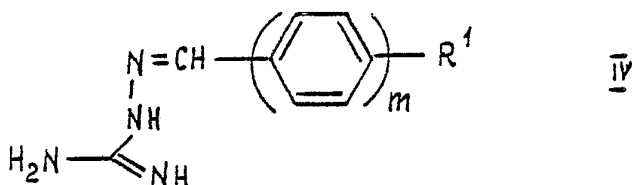


30 в которой R , R^1 , R^2 , n , m имеют вышеуказанные значения, исключая соединение, в формуле которого $R = R' = R^2 = H$, $n = m = 1$ двуокисью марганца в среде ароматического углеводорода при нагревании, с последующим выделением целевого продукта; либо указанные производные 2,2'-азоимидазола получают путем взаимодействия

35 гидразонов аминогванидина общей формулы IV:

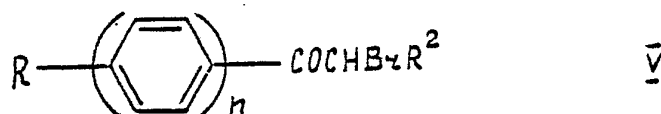
-5-

5



в которой R^1 и m имеют вышеуказанное значение, с α -бромкетонем общей формулы V:

10



15

в которой R , R^2 и n имеют вышеуказанное значение, причем если в соединении IV $R^1 = \text{H}$, $m = 1$, то исключается соединение V, в котором $R = R^2 = \text{H}$, а $n = 1$ в среде низшего спирта при нагревании в присутствии воздуха, с последующим выделением целевого продукта.

20

Следующий объект настоящего изобретения состоит в том, что создан жидкокристаллический материал, позволяющий переключать цвет в электрооптическом устройстве, который, согласно настоящему изобретению, содержит 0,4-3,5 вес.% по меньшей мере одного производного 2,2'-азоимидазола общей формулы I или II или их смесь, в которых R и R^1 имеют одинаковые или различные значения, которыми являются атом водорода, алкил $\text{C}_1\text{--C}_{12}$, алкоксил $\text{C}_1\text{--C}_{12}$, NO_2 , $R^2 = \text{H}$, алкил $\text{C}_1\text{--C}_3$, n и $m = 1\text{--}3$ и жидкокристаллическую матрицу в количестве достаточном до достижения 100%. Соединения, отвечающие формуле I или II, когда $R = R^1 = R^2 = \text{H}$ и $m = n = 1$, хотя и известно, как было указано выше, но оно не было использовано ранее в качестве компонента для жидкокристаллического материала, поэтому оно предлагается для этого материала.

30

35

Указанный жидкокристаллический материал может содержать 0,3-3,0 вес.% красителя с положительным дихроизмом.

Согласно настоящему изобретению целесообразно в качестве красителя с положительным дихроизмом использо-



-6-

вать синий или зеленый краситель с положительным дихроизмом.

Предложенный жидкокристаллический материал имеет в видимой области спектра две полосы поглощения, причем
5 длинноволновая полоса имеет отрицательный, а коротковолновая полоса - положительный дихроизм.

Если жидкокристаллический материал содержит указанный краситель с положительным дихроизмом, то в этом случае он имеет три полосы поглощения в видимой области
10 спектра, причем, длинноволновая и коротковолновая полоса проявляют положительный, а полоса, имеющая среднюю длину волны - отрицательный дихроизм. Предложенный материал проявляет либо обычный, либо холестерический эффект "гость-хозяин" и позволяет переключать цвет в электро-
15 оптическом устройстве.

Следующий объект настоящего изобретения состоит в том, что создано электрооптическое устройство, позволяющее переключать цвет, в котором согласно настоящему изобретению оно имеет дихроичное рабочее тело, которым является
20 слой указанного жидкокристаллического материала, заключенное между прозрачными электродами, снабженными источником управления напряжения, причем рабочее тело имеет две полосы поглощения в видимой области спектра, причем длинноволновая полоса проявляет отрицательный, а коротковолновая - положительный дихроизм.
25 Но если рабочее тело, в котором жидкокристаллический материал содержит краситель с положительным дихроизмом, то оно имеет три полосы поглощения в видимой области спектра, причем, длинноволновая и коротковолновая полосы проявляют положительный, а полоса, имеющая среднюю
30 длину волны, - отрицательный дихроизм.

Предложенное электрооптическое устройство может использоваться в полихромных системах отображения и обработки информации.

35 Лучший вариант выполнения изобретения

Настоящее изобретения состоит в основном в создании новых производных 2,2'-азоимидазола, имеющих общую формулу I и II.



-7-

Соединением, имеющим наилучшие спектральные характеристики, является соединение формулы I, в котором $R = n-C_8H_{17}$, $R' = R^2 = H$, $n = 2$, $m = I$, и которое имеет две полосы поглощения в видимой области спектра с максимумами при 430 и 550 нм., которые проявляют соответственно положительный и отрицательный дихроизм

$$S_{430} = 0,64 ; \quad S_{550} = 0,58.$$

Мы предлагаем получать производные 2,2'-азоимидазола, имеющие формулу I или II, путем взаимодействия соответствующего раствора 2-амино-I-арилиденаминоимидазола, имеющего формулу III, в ароматическом углеводороде с двуокисью марганца при нагревании с азеотропной отгонкой, образующейся в ходе реакции воды, в течение 2-4 часов, последующей фильтрацией реакционной массы от солей марганца и охлаждением полученного раствора, и выделением целевого продукта известными приемами. Этот метод является более удобным в реализации.

Согласно изобретению, могут использоваться любые производные 2-амино-I-арилиденаминоимидазола общей формулы III, исключая соединение, в котором $R = R' = R^2 = H$, а $n = m = I$. Предпочтительным являются соединения, в которых R и R' являются n-алкильными или n-алкоксильными радикалами с I-I2 атомами углерода, R^2 является водородом, $n = 2$ или 3, а $m = I$.

Целевые продукты, полученные согласно изобретению, могут быть выделены из реакционной массы любыми известными в органической химии способами, например, упаркой реакционного раствора, полученного после отделения солей марганца, и перекристаллизацией остатка или хроматографированием указанного раствора и другими способами.

Лучший вариант изобретения, касающийся жидкокристаллического материала, состоит в том, что этот жидкокристаллический материал состоит из I% соединения формулы I, в которой $R = n-C_8H_{17}$, $R' = R^2 = H$, $n = 2$, $m = I$, и 99% жидкокристаллической матрицы. Причем, жидкокристаллическая матрица предпочтительно должна иметь положительную диэлектрическую анизотропию и по



-8-

возможности максимальный температурный интервал нематической мезофазы, включающий комнатную температуру. Этот материал позволяет получать в электрооптических системах отображения и обработки информации, использующих эффект "гость-хозяин", фиолетовые знаки на светлоромановом фоне, с высоким контрастом изображения в целом.

Согласно изобретению, жидкокристаллический материал содержит жидкокристаллическую матрицу, состоящую из одного или нескольких жидкокристаллических веществ. Причем в последнем случае жидкокристаллические вещества могут относиться как к одному гомологическому ряду веществ, так и к разным гомологическим рядам и классам веществ, например производные азоксибензола, дифенила, фенилбензоатов, оснований Шиффа и др.

Согласно изобретению, электрооптическое устройство имеет дихроичное рабочее тело, представляющее собой слой жидкокристаллического материала, включающего вещество формулы I, где $R = n-C_8H_{17}$, $R' = R^2 = H$, $n = 2$, $m = 1$ и 99% жидкокристаллической матрицы, заключенное между прозрачными электродами, снабженными источником управления напряжения. Такое устройство успешно может использоваться в различных электрооптических и оптоэлектронных системах отображения и обработки информации, например, в электронных часах, компьютерах, различных информационных табло, световых клапанах, транспарантах и т.п.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами. Новые соединения - производные транс и цис 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II представлены в таблице I, в которой представлены данные их элементного анализа и электронные спектры, подтверждающие их строение.

Способы их получения иллюстрируются примерами I-6, жидкокристаллический материал иллюстрируется примерами 7-14, а электрооптическое устройство - примерами 15-20.

Пример I.

К раствору 97,4 г n -гептилбензолацетофенола в

-9-

- 100 мл уксусной кислоты прибавляют при перемешивании в течение 1,5 часа 23 мл брома /температура 20-40°C/. Реакционную массу выдерживают 1 час при 20-25°C и выливают в воду. Органический слой экстрагируют хлороформом.
- 5 Экстракт промывают 5% водным содовым раствором, водой и сушат сульфатом натрия. Раствор декантируют, хлороформ отгоняют в вакууме. Получают 127,6 г ω -бром-4-гептил-ацетофенона, который используют в следующей стадии и примерах без дополнительной очистки. 29,7 г полученного
- 10 ω -бром-4-гептилацетофенона и 32,4 г бензальдегидгуанилгидразона кипятят 5 часов в 300 мл этанола. Горячую реакционную массу фильтруют, осадок на фильтре промывают 100 мл кипящего этанола, сушат и перекристаллизовывают из минимального количества уксусного ангидрида. По-
- 15 лучают 0,5 г I, I'-бисбензилиденамино-4,4'-ди-/4-гептилфенилен/-2,2'-азоимидазола [II /I/]. Электронный спектр и данные элементного анализа приведены в таблице I. В
- таблице I и в других нижеследующих таблицах вещества формул I и II для краткости будут обозначены двумя цифрами: I-ая цифра указывает принадлежность вещества
- 20 к формулам /I или II/, а вторая цифра в скобках указывает номер примера получения этого вещества.

Пример 2.

- К раствору 55,3 г аминогуанидина солянокислого
- 25 в 125 мл воды прибавляют *n*-этоксibenзальдегид, в количестве 75,1 г. Реакционную массу нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре 10 минут, после чего охлаждают до 60°C и прибавляют при перемешивании раствор 22 г едкого натра в 75 мл воды. Охлаждают до комнатной
- 30 температуры, осадок отфильтровывают, промывают 50 мл холодной воды и сушат. Получают 99 г *n*-этоксibenзальдегидгуанилгидразона, который используют в последующей стадии и примерах без дополнительной очистки. 29,7 г
- 35 ω -бром-4-гептилацетофенона /полученного по примеру I/ и 37,4 г *n*-этоксibenзальдегидгуанилгидразона подвергают взаимодействию, как в примере I. Получают 0,7 г I, I'-бис-/ *n*-этоксibenзилиденамино/-4,4'-ди-/4-гептилфенилен/-2,2'-азоимидазола [II /2/]. Данные анализа



-10-

приведены в таблице I.

Пример 3.

Прибавляют при перемешивании и температуре 50°C к раствору 30,9 г 4-ацетил-4'-октилбифенила в 50 мл уксусной кислоты 5,1 мл брома в течение 1 часа. Реакционную массу перемешивают 1 час при комнатной температуре, выливают в воду, органический слой экстрагируют хлороформом, экстракт промывают 5% водным раствором соды, затем водой и сушат сульфатом натрия. Хлороформ отгоняют в вакууме, а остаток перекристаллизовывают из минимального количества этанола. Получают 38 г 4-бромацетил-4'-октилбифенила, из 19,6 г которого и 16,5 г бензальдегидгуанилгидразона, как в примере 1, получают 0,65 г I, I' -бисбензилиденамино-4, 4' -ди-(4-октилфенилен)-фенилен/-2, 2' -азоимидазола [П /3/]. Данные анализа приведены в таблице I.

Пример 4.

Синтез проводят как в примере 1. Из 19,6 г 4-бромацетил-4'-октилбифенила и 18,7 г 4-этоксibenзальдегидгуанилгидразона получают 0,7 г I, I' -бис-/4-этоксibenзилиденамино-/4, 4' -ди-/4-октилфенилен)-фенилен/-2, 2' -азоимидазола [смесь I(4) + II(4)]. Данные анализа приведены в таблице I.

Пример 5.

Синтез проводят, как в примере 2. Из 75,5 г 4-нитробензальдегида и 55,3 г аминугуанидина солянокислого получают 102,3 г 4-нитробензальдегидгуанилгидразона. Из 37,5 г последнего и 29,7 г ω-бром-4-гептилацетофенона, как в примере 1, получают 0,07 г I, I' -бис-/4-нитробензилиденамино-/4, 4' -ди-/и-гептилфенилен/-2, 2' -азоимидазола [П/5/]. Данные анализа приведены в таблице I.

Пример 6.

Кипятят с азетропной отгонкой воды 31,9 г 2-амино-I-бензилиденамино-4-/4-н-октил-4'-бифенилен/-имидазола и 49,8 г MnO_2 в среде толуола /2л/ в течение 3-4 часов. Реакционную массу фильтруют. Фильтрат упаривают до объема 0,6 л и охлаждают. Осадок отфильтро-



- II -

ывают и перекристаллизовывают из бензола. Получают 1,9г вещества, которое растворяют в минимальном количестве хлороформа и хроматографируют на окиси алюминия. Элюэнт — смесь бензола-ацетона в соотношении

- 5 10:1. Получают 1,8г транс-2,2'-азоимидазола формулы I, где $R = C_8H_{17}$, $n = 2$, $R' = H$, $m = 1$, $R^2 = H$ и 0,1г цис-2,2'-азоимидазола формулы II, где $R = C_8H_{17}$, $n = 2$, $R' = H$, $m = 1$, $R^2 = H$.

Примеры 7-14

- 10 Растворяют в жидкокристаллической матрице определенное количество красителя с положительным дихроизмом и/или производного 2,2'-азоимидазола общей формулы I и/или II. Полученный жидкокристаллический материал готов к использованию. В таблице 3 представлены составы
- 15 жидкокристаллического материала и переключение цвета. В таблице 3 приняты, кроме указанных в примерах I-6, следующие обозначения компонентов:

- ДК-I -5-окис-2-нафтол-2'-индолилиндиго
($\lambda_{\text{макс}} = 625 \text{ нм}$, $S = +0,63$) - синий краситель;
- 20 ДК-2 -I-метиламино-4-(4'-азо-4"-метокси-фенил)-фениламиноантрахинон) $\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ и } 620 \text{ нм}$,
 $S_{450} = 0,42 \text{ и } S_{620} = 0,51$) - зеленый краситель;
- ДК-3 -2,2'-азоимидазол формулы II, в которой $R = R' = R^2 = H$, $n = m = 1$ ($\lambda_{\text{макс}} = 390$
25 и 530 нм, $S_{390} = +0,5 \text{ и } S_{530} = -0,28$);

ЖК-I - жидкокристаллическая матрица, состоящая из п-цианфениловых эфиров ароматических кислот ($\Delta E = +19$);

- ЖК-2 - жидкокристаллическая матрица, состоящая
30 из азоксибензолов и п-цианфениловых эфиров ароматичес-

- 12 -

ких кислот ($\Delta \varepsilon = +3,5$);МК-3 - жидкокристаллическая матрица, состоящая из п-циандифенилов ($\Delta \varepsilon = +13$).

Данные элементного анализа и электронные спектры
 5 производных 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II

Таблица I

10	Соедине- ние по примерам I-5	T _{пл} °C	Найдено, %			Брутто- формула
			C	H	N	
	I	2	3	4	5	6
	II(I)	184,2-186	76,74	7,07	15,68	C ₄₆ H ₅₂ N ₈
	II(2)	194,9-196,1	74,25	6,90	13,89	C ₅₀ H ₆₀ N ₈ O ₂
	II(3)	232-233,5	79,82	7,01	12,31	C ₆₀ H ₆₄ N ₈
15	Смесь I(4)+ +II(4)	204-206	78,78	7,11	11,49	C ₆₄ H ₇₂ N ₈ O ₂
	II(5)	214	68,12	6,35	17,20	C ₄₆ H ₅₀ N ₁₀ O ₄
	I(6)	213-215	80,12	7,09	12,30	C ₆₀ H ₆₄ N ₈
20	Продолжение таблицы I					
	Вычислено, %			Электронный спектр в этаноле		
	C	H	N	λ макс.: (lg ε)		
	7	8	9	10		
25	77,05	7,32	15,63	281(4,57), 385(4,42), 526(4,13)		
	74,59	7,51	13,92	292(4,53), 345(4,37), 417(4,25), 532(4,09)		
	80,32	7,19	12,49	278 ^x (4,50), 307(4,57) 417(4,45), 533(4,05)		
30	78,03	7,36	11,37	278 ^x (4,54), 310(4,63) 375(4,46), 543(4,47)		
	68,46	6,26	17,35	286(4,55), 394(4,25), 533(4,10)		

- 13 -

Продолжение таблицы I

	7	8	9	10
5	80,32	7,19	12,49	263(4,37), 395(4,18), 526(3,80), 289(4,37), 512(3,82)

X - плечо

В таблице 2 представлены данные по дихроизму длинноволновых полос поглощения новых производных 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II, измеренному в ориентированной жидкокристаллической матрице, состоящей из п-цианфениловых эфиров п-алкилбензойных и п-алкилкоричной кислот.

Таблица 2

	К р а с и т е л ь по примерам	нм $\lambda_{\text{макс}}$	$\delta \lambda_{\text{макс}}$
15	П(1) по примеру 1	400 530	0,57 -0,48
20	П(2) по примеру 2	430 540	0,50 -0,26
	I(3) по примеру 3	430 550	0,64 -0,58
	П(3) по примеру 3	395 530	0,56 -0,58
25	I(4) по примеру (4)	440 560	0,66 -0,42
	П(5) по примеру 5	400 550	0,47 -0,30
30	I(6) по примеру 6	430 550	0,64 -0,58



- 14 -

Таблица 3

5	№ пп	Компонент и его содержание (% вес)	Переключение цветов при переходе материала из планарного в гомеотропное состояние
	I	2	3
	I.	0,7% П(1) 99,3% ЖК-I	желтый - малиновый
10	2.	0,7% ДК-3 99,3% ЖК-I	желто-оранжевый-малиновый
	3.	0,4% I(4) 99,6% ЖК-I	желтый - фиолетовый
	4.	0,7% I(3) 99,3% ЖК-I	желтый - фиолетовый
15	5.	1,5% П(2) 98,5% ЖК-I	желтый - фиолетовый
	6.	0,9% ДК-I 0,7% ДК-3 98,4% ЖК-I	синий - малиновый
20	7.	0,3% ДК-2 0,7% ДК-3 99,0% ЖК-I	зеленый - малиновый
	8.	1,6% ДК-I 0,7% ДК-3	зеленый - фиолетово-мали- новый
25	9.	97,7% ЖК-2 1,6% ДК-I 0,7% ДК-3	зеленый - фиолетово-мали- новый
	10.	97,7% ЖК-3 1,2% ДК-I	
30		0,7% П(1) 98,1% ЖК-I	сине-зеленый - малиновый
	II.	0,7% П(1) 12 % холестерил хлорида	желтый - малиновый
35		87,3% ЖК-3	



- I5 -

Продолжение таблицы 3

I	2	3

5	I2. 0,7% ДК-3	
	I2 % холестерил	желто-оранжевый - малино-
	хлорида	вый
	87,3% ЖК-I	
I0	I3. 0,7% I/3/	
	I2 % холестерил	желтый - фиолетовый
	хлорида	
	87,3% ЖК-I	
I5	I4. I% П(I)	
	0,4% ДК-2	зеленый - малиновый
	I2 % холестерил	
	хлорида	
	86,6% ЖК-3	

Примеры I5, I6.

Используют рабочее тело, заключенное между электродами, состоящее из 99 вес.% жидкого кристалла ЖК-I с положительной диэлектрической анизотропией и 20 I вес.% красителя П(I) или П(6), имеющих в видимой области две полосы поглощения с шириной 100-140 нм и максимумами вблизи 390-400 нм и 530 нм, причем первая из указанных полос имеет положительный дихроизм, а вторая - отрицательный

25 Исходная ориентация рабочего тела толщиной 20 мкм планарная или закрученная на 90° ("твист" структура), а окраска его для поляризованного света - желтая или желтовато-оранжевая. Прикладывают к электродам электрическое поле частотой 200 гц и напряженностью 30 5·10 в/см. Получается гомеотропная структура с малиновой окраской.

Примеры I7-I9.

Аналогичные результаты достигают при использовании устройства с рабочим телом, состоящим из 99,3% 35 ЖК-I и 0,7% красителя П(2), либо I(4), либо I(3), у



- 16 -

которого коротковолновая полоса поглощения с максимумом вблизи 430-440 нм также имеет положительный дихроизм, а полоса поглощения с максимумом вблизи 540-560 нм - отрицательный дихроизм. Ширина этих полос составляет 100-140 нм. Получают переключение цвета с желтого на фиолетовый. В таблице 4 указаны варианты рабочего тела, длины волн их максимумов поглощения в видимой области спектра, степень упорядоченности соответствующих осцилляторов поглощения и наблюдаемое переключение цвета.

Пример 20.

Используют рабочее тело, состоящее из 0,7% вес. ЖК-3, 12 вес.% холестерического жидкого кристалла холестерилхлорида и 87,3 вес.% жидкого кристалла с положительной диэлектрической анизотропией ЖК-3. Исходная текстура рабочего тела, имеющего толщину 20 мкм, планарная, окрашенная в желтый цвет. Прикладывают к электродам электрическое поле частотой 200 гц, напряженностью 10^4 в/см. Получают гомеотропную текстуру, окрашенную в малиновый цвет. Переключение цвета наблюдается в этом случае без поляроида.

Таблица 4

	Краситель	Длины волн максимумов поглощения	Степень упорядоченности	Наблюдаемое переключение цвета
	1	2	3	4
30	П(6)	400	0,57	желтый - малиновый
		530	-0,24	
	П(1)	390	0,5	желтовато-оранжевый-малиновый
		530	-0,14	
35	П(2)	440	0,66	желтый - фиолетовый
		560	-0,21	



- I7 -

Продолжение таблицы 4

I	2	3	4

I(4)	530	0,64	
	550	-0,29	желтый - фиолетовый
5 I(3)	430	0,5	
	540	-0,13	желтый - фиолетовый

Промышленная применимость

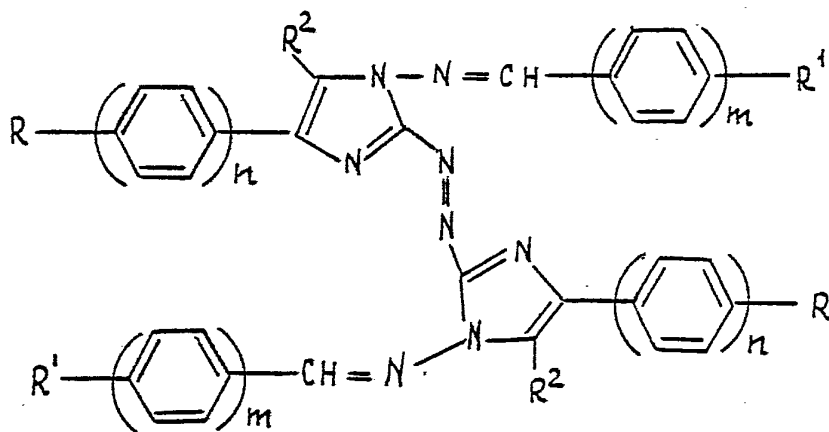
Новые производные 2,2¹ - азоимидазола общей формулы I и II могут найти применение для получения жидко-
 IO кристаллических материалов, которые применяются в электрооптических устройствах для систем отображения и обработки информации, широко используемых в электронной промышленности.



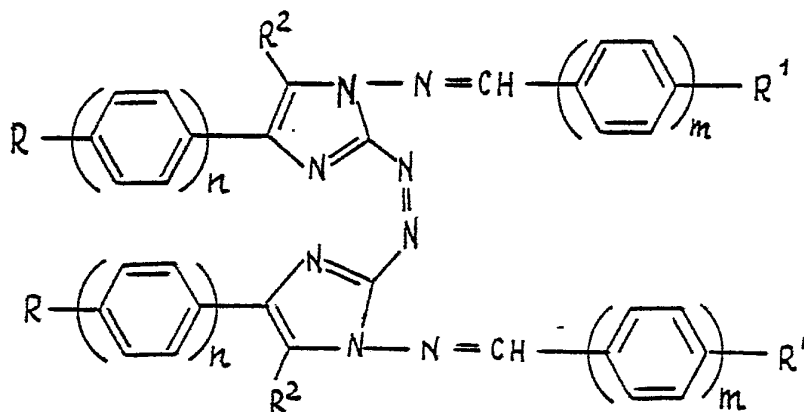
- 18 -

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. Производные 2,2'-азоимидазола, имеющие общую формулу I или II



5



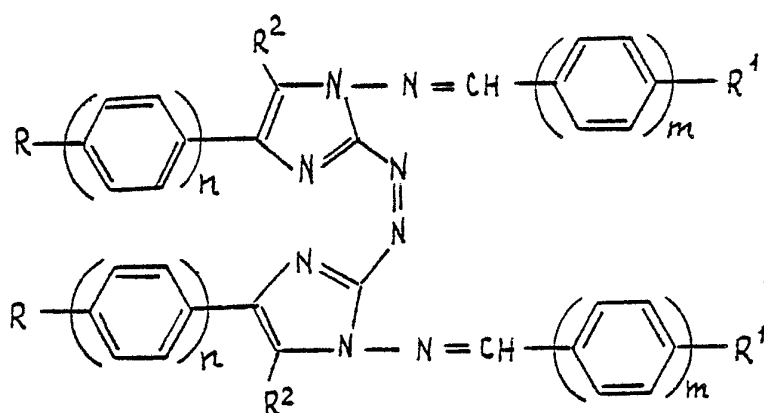
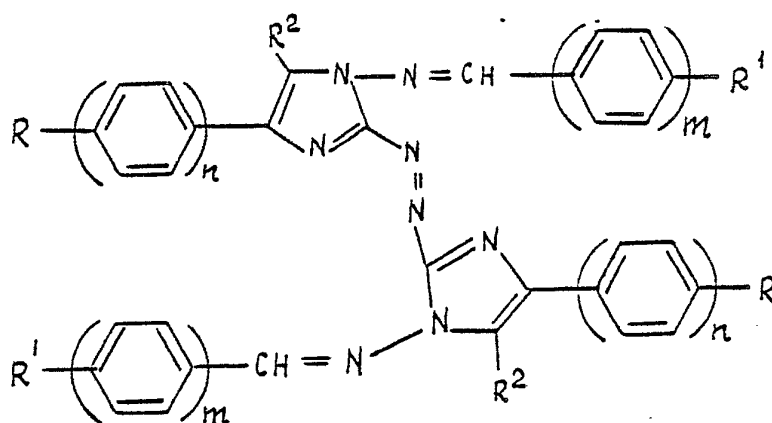
в которой R и R' имеют одинаковые или различные значения и представляют собой каждый атом водорода, радикал алкил или алкоксилсодержащие от I до 12 атомов углерода, NO₂, R² - атом водорода или алкил, содержащий от I до 3 атомов углерода; n и m имеют одинаковые или различные значения и представляют собой целые числа от I до 3, причем в том случае, когда n = m = I исключается R = R' = R² = H.

10

2. Способ получения производных 2,2'-азоимидазола общей формулы I и II

15

-I9 -



где R и R^1 имеют одинаковые или различные значения и которыми являются атом водорода, радикал алкил C_1-C_{12} ,

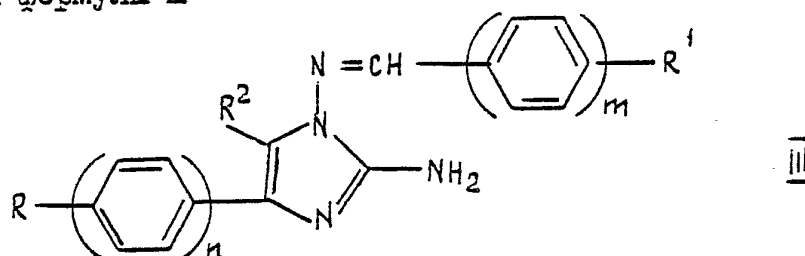
5 алкоксил C_1-C_{12} или NO_2 ;

R^2 - атом водорода, алкил C_1-C_3

n и m - имеют одинаковые или различные значения и выражаются целыми числами от I до 3,

но при $n = m = I$ исключается $R = R^1 = R^2 = H$,

10 отличающийся тем, что 2-амино-I-арилиденаминоимидазол общей формулы III



где R и R^1 имеют одинаковые или различные значения и которыми являются атом водорода, алкил

15 C_1-C_{12} , алкоксил C_1-C_{12} или NO_2 ;

-20 -

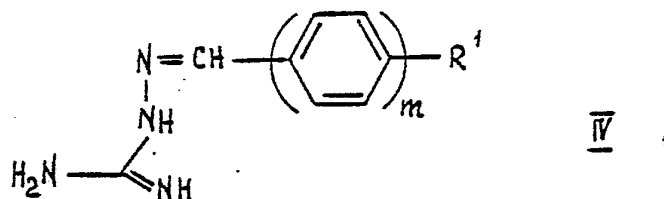
R^2 - атом водорода, алкил C_1-C_3 .

n и m имеют одинаковые или различные значения и выражаются целыми числами от 1 до 3, но при $n = m = 1$ исключается $R = R^1 = R^2 = H$

5

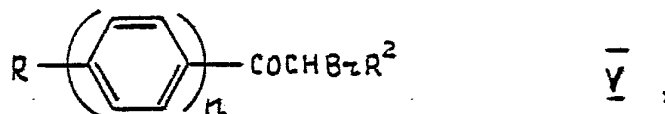
окисляют двуокисью марганца в среде ароматического углеводорода при нагревании;

либо гидразон амингуанидина общей формулы IV



10 где $R^1 = H$, алкил C_1-C_{12} , алкоксил C_1-C_{12} , NO_2
 $m, n = 1-3$

подвергают взаимодействию с α -бромкетонol общей формулы V

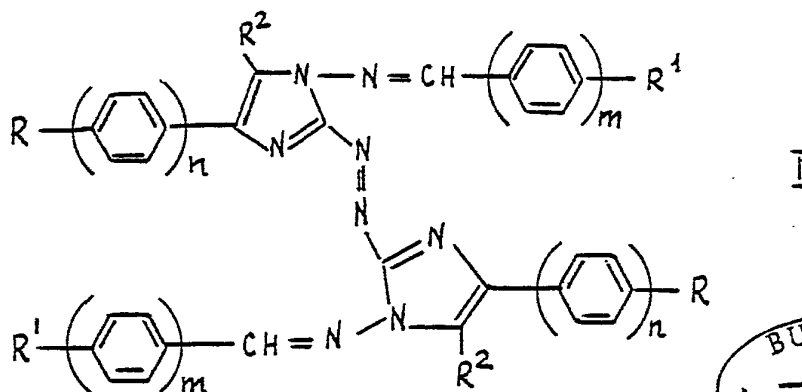


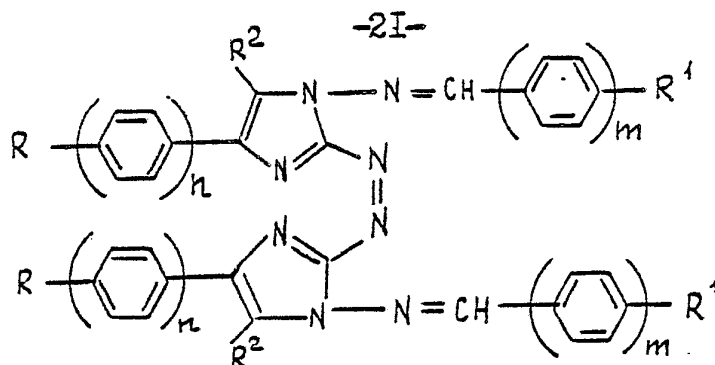
15 где R атом водорода, алкил C_1-C_{12} , алкоксил C_1-C_{12} ,
 NO_2

$R^2 = H$, алкил C_1-C_3 , $n = 1-3$, причем, если в соединении IV $R^1 = H$, $m = 1$, то исключается соединение V, в котором $R = R^2 = H$, $n = 1$

20 в среде низшего спирта при нагревании.

4. Жидкокристаллический материал, отличающийся тем, что содержит в своем составе 0,4-3,5 % вес. по меньшей мере одно производное 2,2'-азоимидазола общей формулы I или II, или их смесь



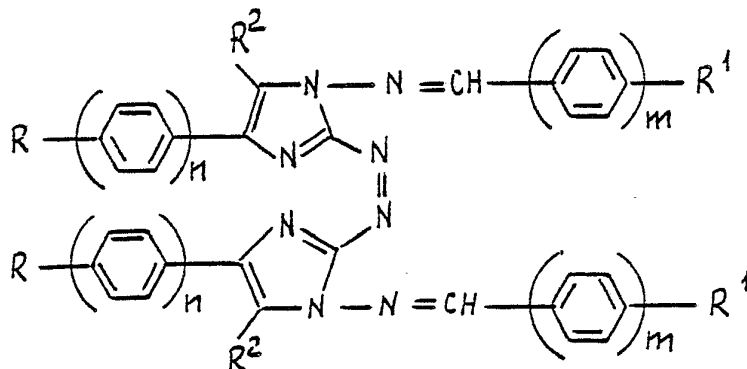
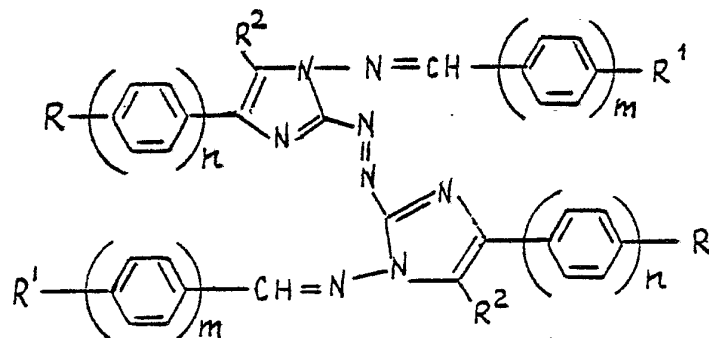


в которых R и R' имеют одинаковые или различные значения и представляют собой каждый атом водорода, радикал алкил или алкоксил, содержащий от I до I2

5. атомов углерода, N O₂; R² - атом водорода или алкил, содержащий от одного до трех атомов углерода; n и m имеют одинаковые или различные значения и представляют собой целые числа от I до 3 и до 100% жидкокристаллической матрицы.

- 10 5. Жидкокристаллический материал по п.4, отличающийся тем, что он содержит 0,3-3% вес. красителя с положительным дихроизмом.

- 15 6. Электрооптическое устройство, отличающееся тем, что имеет дихроичное рабочее тело, которым является слой жидкокристаллического материала, содержащего в своем составе 0,4-3,5 % вес. по меньшей мере одно производное 2,2'-азоимидазола общей формулы I или II или их смесь



-22 -

5 в которых R и R' - имеют одинаковые или различные значения и представляют собой каждый атом водорода, радикал алкил или алкоксил, содержащий от I до I2 атомов углерода, NO_2 ; R^2 - атом водорода или алкил, содержащий от одного до трех атомов углерода; n и m - имеют одинаковые или различные значения и представляют собой целые числа от I до 3,

10 указанное дихроичное тело заключено между прозрачными электродами, снабженными источником управления напряжением.

7. Электрооптическое устройство по п.6, отличающееся тем, что в нем жидкокристаллический материал содержит 0,3-3% вес. красителя с положительным дихроизмом.

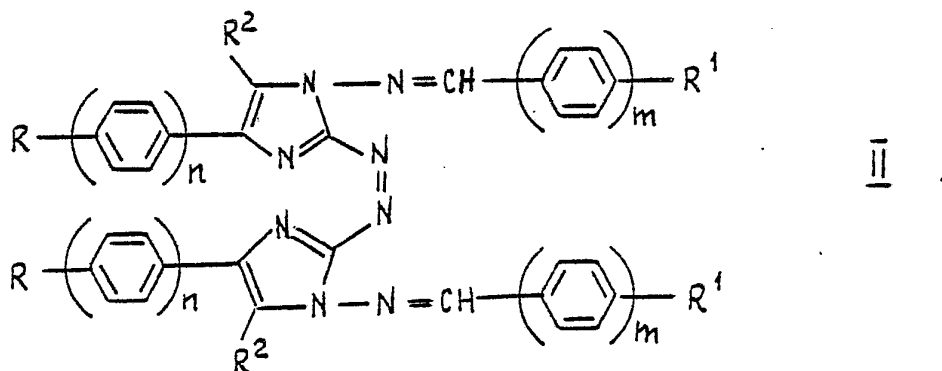
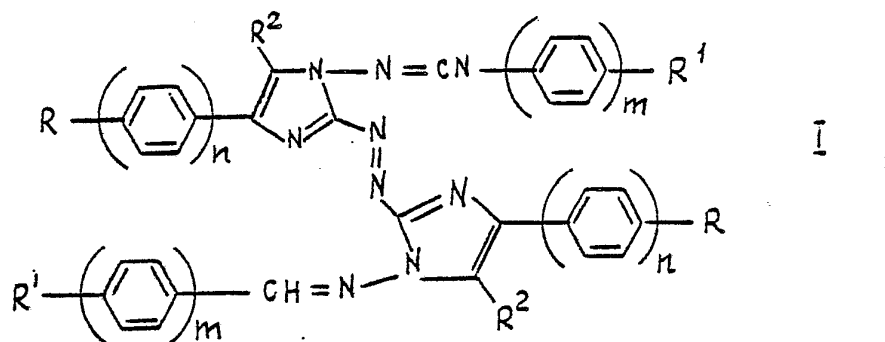
- 23 -

ПРОИЗВОДНЫЕ 2,2'-АЗОИМИДАЗОЛА, СПОСОБ ИХ
ПОЛУЧЕНИЯ, ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ
И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОЕ УСТРОЙСТВО

АННОТАЦИЯ

5 Настоящее изобретение относится к области ди-
хроичных красителей для жидких кристаллов, а более точно
оно относится к новым производным 2,2'-азоимидазола,
способу их получения, жидкокристаллическому материалу и
электрооптическому устройству.

10 Производные 2,2'-азоимидазола, имеющие общую фор-
мулу I или II



где R и R' = H, алкил C₁-C₁₂, алкоксил C₁-C₁₂, NO₂;
R² = H, алкил C₁-C₃;

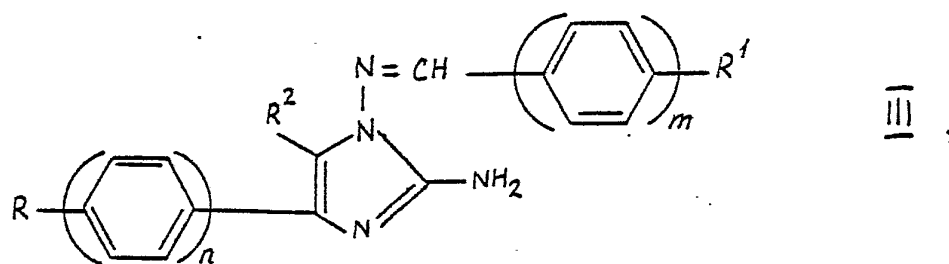
15 n, m - 1-3, но при n = m = 1, исключается
R = R' = R² = H.

Способ получения указанных веществ заключается в



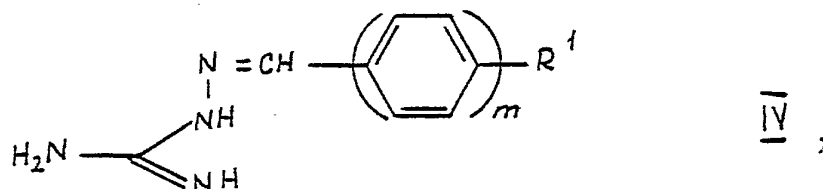
- 24 -

окислении двуокисью марганца соединения формулы III

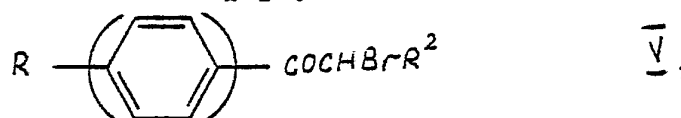


где R, R', R^2, n, m имеют вышеуказанные значения, исключая соединения, в котором $R = R' = R^2 = H$,
 5 $n = m = 1$.

Указанные вещества формулы I или II можно получать при взаимодействии гидразона амингуанидина формулы IV



где R' и m имеют вышеуказанные значения
 10 с α - бромкетонем общей формулы V



где R, R^2, n имеют вышеуказанные значения.

Лидокристаллический материал характеризуется тем, что содержит лидокристаллическую матрицу и
 15 0,4-3,5% вес. вещества формулы I или II, или их смеси, включая соединения общей формулы I и II, в которых $R = R' = R^2 = H$, $n = m = 1$.

Электрооптическое устройство включает дихроичное тело, которым является слой названного лидокристаллического материала, заключенное между прозрачными электродами, снабженными источником управления напряжения.
 20

Названные вещества формулы I или II найдут применение для получения лидокристаллических материалов, которые в свою очередь могут быть использованы в электрооптических устройствах для систем отображения и обработки информации в электронной промышленности.
 25

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка № PCT/SU81/00059

I. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТА ИЗОБРЕТЕНИЯ (если применяются несколько классификационных индексов, укажите все) ³		
В соответствии с Международной классификацией изобретений (МКИ) или как в соответствии с национальной классификацией, так и с МКИ CO9K 3/34, CO7D 233/88		
II. ОБЛАСТИ ПОИСКА		
Минимум документации, охваченной поиском ⁴		
Система классификации	Классификационные рубрики	
МКИ ²	CO9K 3/34; CO7d 49/36, CO9 d 3/00	
МКИ ²	CO9K 3/34; CO7D 233/88; CO9 9/00	
Немецкая	I2p9	
Документация, охваченная поиском и не входившая в минимум документации, в той мере, насколько она входит в область поиска ⁵		
III. ДОКУМЕНТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРЕДМЕТУ ПОИСКА ¹⁴		
Категория*	Ссылка на документ ¹⁶ , с указанием, где необходимо, частей, относящихся к предмету поиска ¹⁷	Относится к пункту формулы №18
A	Л.М. Блинов, Г.Г. Дядюша и др. "Поляризация полос поглощения растворов бисцианиновых красителей в жидких кристаллах" ДАН СССР, изд. "Наука, М., с. 860-862.	1
X	Chemical Berichy, 101, sep. 1968 (Verlag Chemie), Beyer A. et al "Synthesis of new imidazol derivatives" pages 3151-3162	2
X	CH, A5, 564813, опубликован 31 июля 1975, BBC AG Brown, Boveri und Cie	6-7
A	DE, A1, 3028593, опубликован 12 февраля 1981, Ebauches S.A. Neuenburg	4,5
A	GB, A, 2025449, опубликован 23 января 1980, VBB Werk für Fernshelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik	4,5
A	EP, A1, 002104, опубликован 30 мая 1979, BDH Chemicals Limited	4,5
A	Molecular Crystals and Liquid Crystals, V. 56, 1979, New-York, D. Demus et al "3-n-Alkyl-6-...	4,5
* Особые категории ссылочных документов ¹⁵ :		
.A* документ, определяющий общий уровень техники. .E* более ранний патентный документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее. .L* документ, ссылка на который делается по особым причинам, отличным от упомянутых в других категориях. .O* документ, относящийся к устному раскрытию, применению, выставке и т. д. .P* документ, опубликованный до даты международной подачи, но на дату испрашиваемого приоритета или после нее. .T* более поздний документ, опубликованный на или после даты международной подачи или даты приоритета и не порочащий заявку, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение. .X* документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска.		
IV. УДОСТОВЕРЕНИЕ ОТЧЕТА		
Дата действительного завершения международного поиска ²		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске ²
13 августа 1981 (13.08.81)		29 сентября 1981 (29.09.81)
Международный поисковый орган ¹		Полномоченное лицо ²⁰
ISA/SU		(Б. Казанков)

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТЕКСТА, НЕ ПОМЕСТИВШЕГОСЯ НА ВТОРОМ ЛИСТЕ

US	260-309	
AU	09, 09I, 09.6	
CA	260	
III	...(4-n-alkyloxyphenyl)-1,2,4,5-tetra Zine- new stable dyestuffs with Liquid-Crystalline properties ", page 115	
A	Л.М. Блинов "Электро-и магнитооптика жидких кристаллов", опубликовано 1978, изд. "Наука", Москва, стр. 148-152	4,5

V. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ВЫЯВЛЕННЫХ ПУНКТОВ ФОРМУЛЫ, НЕ ПОДЛЕЖАЩИХ ПОИСКУ¹⁰

Настоящий отчет о международном поиске не охватывает некоторых пунктов формулы в соответствии со статьей 17(2)(a) по следующим причинам:

- ☐ Пункты формулы №№ _____, т. к. они относятся к объектам, по которым настоящий Орган не проводит поиск.
- ☐ Пункты формулы №№ _____, т. к. они относятся к частям международной заявки, настолько не соответствующим предписанным требованиям, что по ним нельзя провести полноценный поиск, а именно:

VI. ☐ ЗАМЕЧАНИЯ, КАСАЮЩИЕСЯ ОТСУТСТВИЯ ЕДИНСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ¹¹

В настоящей международной заявке Международный поисковый орган выявил несколько изобретений:

- ☐ Т. к. все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает все пункты формулы изобретения, по которым можно провести поиск.
- ☐ Т. к. не все необходимые дополнительные пошлины (тарифы) были уплачены своевременно, настоящий отчет о международном поиске охватывает лишь те пункты формулы изобретения, за которые были уплачены пошлины (тарифы), а именно:
- ☐ Необходимые дополнительные пошлины (тарифы) не были уплачены своевременно. Следовательно, настоящий отчет о международном поиске ограничивается изобретением, упомянутым первым в формуле изобретения; оно охвачено пунктами:

Замечания по возражению

- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск сопровождалась возражением заявителя
- ☐ Уплата дополнительных пошлин (тарифов) за поиск не сопровождалась возражением заявителя

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/SU 81/00059

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC- C09 K 3/34, C 07D 233/88																													
II. FIELDS SEARCHED Minimum Documentation Searched ⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 20%;">Classification System</th> <th style="width: 80%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> IPC IPC² German </td> <td style="padding: 5px;"> C09K 3/34; C07d 49/36, C09d 3/00 C09K 3/34; C07D 233/88; C09 9/00 I2p8 </td> </tr> </table> Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵			Classification System	Classification Symbols	IPC IPC ² German	C09K 3/34; C07d 49/36, C09d 3/00 C09K 3/34; C07D 233/88; C09 9/00 I2p8																							
Classification System	Classification Symbols																												
IPC IPC ² German	C09K 3/34; C07d 49/36, C09d 3/00 C09K 3/34; C07D 233/88; C09 9/00 I2p8																												
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%;">Category ⁶</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">L.M. Blinov, G.G. Dyadyusha et al. "Polyarizatsiya polos pogloshcheniya rastvorov bistrianinovykh krasitelei v zhidkikh kristallakh", DAN SSSR, published by "Nauka", M. pages 860-862</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">Chemical Berichy, 101, sep. 1968 (Ferlag Chemi) Beyer A. et al "Synthesis of new imidazol derivatives" pages 3151-3162</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">2</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td style="vertical-align: top;">CH, A5, 564813, published on 31 July 1975, BBC AG Brown, Boveri und Cie</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">6-7</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">DE, A1, 3028593, published on 12 February 1981, Ebauches S.A. Neuenburg</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">4,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">GB, A, 2025449, published on 23 January 1980, VBB, Werk fur Fernshelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">4,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">EP, A1, 002104, published on 30 May 1979, BDH Chemicals Limited</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">4,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td style="vertical-align: top;">Molecular Crystals and Liquid Crystals, V, 56, 1979, New-York, D. Demus et al "3-n-Alkyl-6- ...</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">4,5</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center; padding-top: 10px;">.../...</td> </tr> </table>			Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	A	L.M. Blinov, G.G. Dyadyusha et al. "Polyarizatsiya polos pogloshcheniya rastvorov bistrianinovykh krasitelei v zhidkikh kristallakh", DAN SSSR, published by "Nauka", M. pages 860-862	1	X	Chemical Berichy, 101, sep. 1968 (Ferlag Chemi) Beyer A. et al "Synthesis of new imidazol derivatives" pages 3151-3162	2	X	CH, A5, 564813, published on 31 July 1975, BBC AG Brown, Boveri und Cie	6-7	A	DE, A1, 3028593, published on 12 February 1981, Ebauches S.A. Neuenburg	4,5	A	GB, A, 2025449, published on 23 January 1980, VBB, Werk fur Fernshelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik	4,5	A	EP, A1, 002104, published on 30 May 1979, BDH Chemicals Limited	4,5	A	Molecular Crystals and Liquid Crystals, V, 56, 1979, New-York, D. Demus et al "3-n-Alkyl-6- ...	4,5	.../...		
Category ⁶	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																											
A	L.M. Blinov, G.G. Dyadyusha et al. "Polyarizatsiya polos pogloshcheniya rastvorov bistrianinovykh krasitelei v zhidkikh kristallakh", DAN SSSR, published by "Nauka", M. pages 860-862	1																											
X	Chemical Berichy, 101, sep. 1968 (Ferlag Chemi) Beyer A. et al "Synthesis of new imidazol derivatives" pages 3151-3162	2																											
X	CH, A5, 564813, published on 31 July 1975, BBC AG Brown, Boveri und Cie	6-7																											
A	DE, A1, 3028593, published on 12 February 1981, Ebauches S.A. Neuenburg	4,5																											
A	GB, A, 2025449, published on 23 January 1980, VBB, Werk fur Fernshelektronik im VEB Kombinat Mikroelektronik	4,5																											
A	EP, A1, 002104, published on 30 May 1979, BDH Chemicals Limited	4,5																											
A	Molecular Crystals and Liquid Crystals, V, 56, 1979, New-York, D. Demus et al "3-n-Alkyl-6- ...	4,5																											
.../...																													
* Special categories of cited documents: ¹⁵ "A" document defining the general state of the art "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed "T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance																													
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ² 13 August 1981 (13.08.81) </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ² 29 September 1981 (29.09.81) </td> </tr> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ USSR-STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ²⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ² 13 August 1981 (13.08.81)	Date of Mailing of this International Search Report ² 29 September 1981 (29.09.81)	International Searching Authority ¹ USSR-STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES	Signature of Authorized Officer ²⁰																							
Date of the Actual Completion of the International Search ² 13 August 1981 (13.08.81)	Date of Mailing of this International Search Report ² 29 September 1981 (29.09.81)																												
International Searching Authority ¹ USSR-STATE COMMITTEE FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES	Signature of Authorized Officer ²⁰																												

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

US	260-309	
AU	09, 091, 09, 6	
CA	260	
III	...(4-n-alkyloxyphenyl)-1,2,4,5-tetra Zine—new stable dyestuffs with Liquid—Crystalline properties”, page 115	
A	L.M. Blinov “Elektro— i magnitooptika zhidkikh kristallov”, published in 1978, by “Nauka” publishing house, Moscou, pages 148—152	4,5

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹⁰

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers _____, because they relate to subject matter ¹² not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers _____, because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out ¹², specifically:

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ¹¹

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.