DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **231 368 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 09 K 19/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

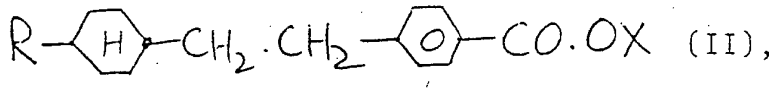
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 09 K / 263 216 0	(22)	21.05.84	(44)	24.12.85
(31)	8314077	(32)	20.05.83	(33)	GB

(71) siehe (73)
(72) Jenner, John A.; Sage, Ian Ch.; Smith, Robert A., GB
(73) THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER MAJESTY'S GOVERNMENT, Whitehall, London SW 1; BDH CHEMICALS LTD, Broom Road, Poole, Dorset, England, GB

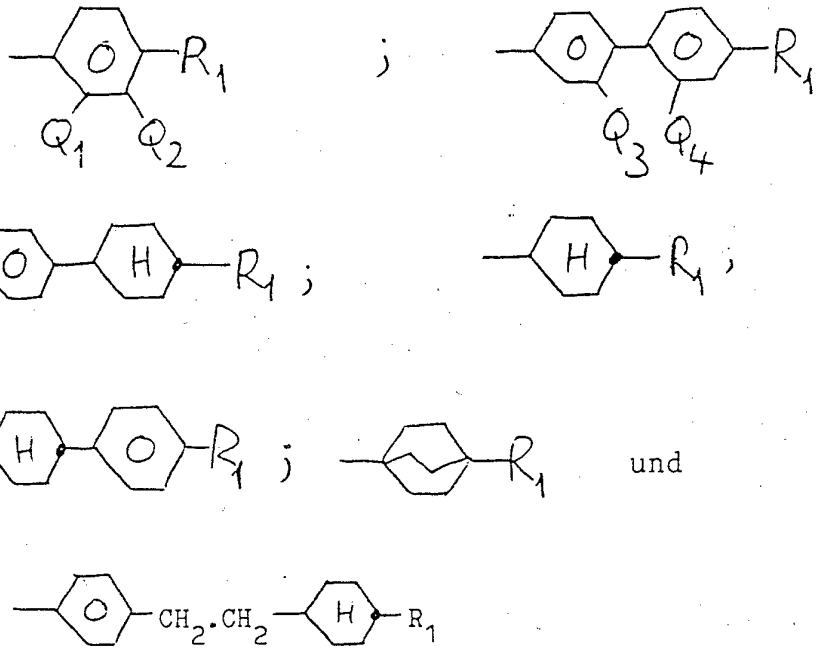
(54) Gemische von disubstituierten Ethanen, ihre Herstellung und ihre Verwendung in Flüssigkristallmaterialien und Flüssigkristallvorrichtungen

(57) Gemische aus disubstituierten Ethanen der Formel II,



(II),

in der R eine Alkylgruppe, X ein Wasserstoffatom oder ein Rest weiterer Formeln



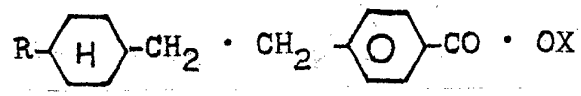
ist, in denen R_1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Cyanogruppe ist und Q_1, Q_2, Q_3 und Q_4 jeweils unabhängig ein Wasserstoff- oder Fluoratom sind, sind als Komponenten von Flüssigkristallmaterialien für elektrooptische Anzeigen und als Verbindungen zur Herstellung von solchen Komponenten geeignet.

ISSN 0433-6461

11 Seiten

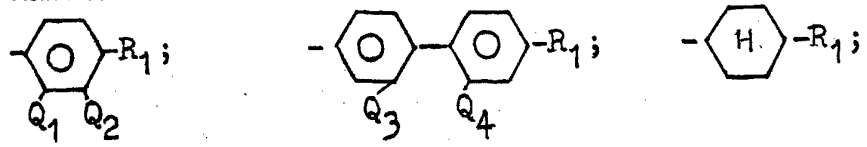
Patentansprüche:

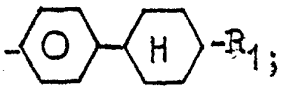
1. Gemisch, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein disubstituiertes Ethan der Formel II

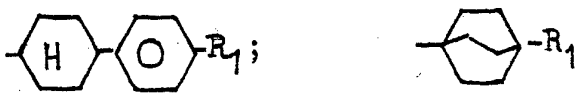


(II),

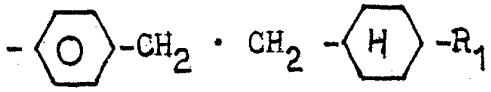
in der R eine Alkylgruppe und
Xein Wasserstoffatom oder ein Rest der Formeln



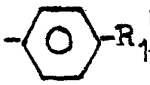


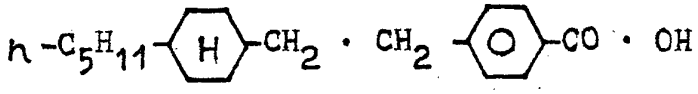


und



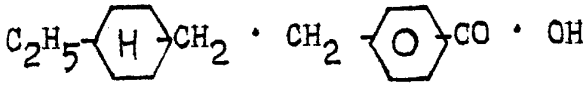
ist, in denen R_2 je ein Wasserstoff oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Cyanogruppe ist und Q_2, Q_3 und Q_4 jeweils unabhängig ein Wasserstoff- oder Fluoratom sind.

2. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß R in Formel II eine n-Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
3. Gemisch nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß X ein Rest der Formel  ist, der in R_1 eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, ein Fluor- oder Cloratom ist.
4. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein Ethan der Formel



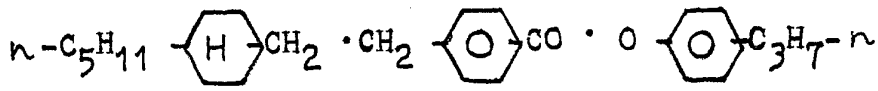
enthält.

5. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein Ethan der Formel



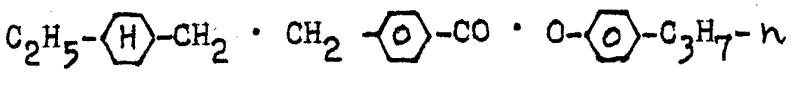
enthält.

6. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein Ethan der Formel



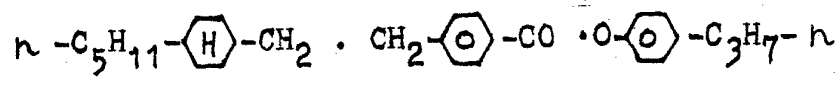
enthält.

7. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein Ethan der Formel



enthält.

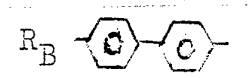
8. Gemisch nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß es mindestens ein Ethan der Formel

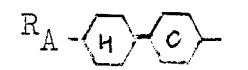


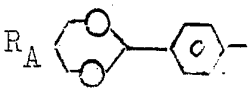
enthält.

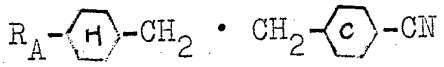
9. Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß es ferner mindestens eine Verbindung mit hoher dielektrischer Anisotropie enthält.

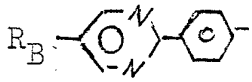
10. Gemisch nach Anspruch 9, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Verbindung mit hoher dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel IIIa bis IIIi ist

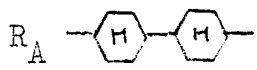

IIIa,

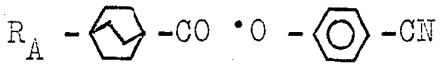

IIIb,

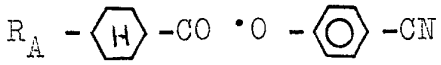

IIIc,

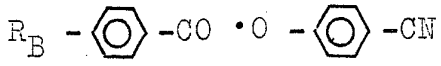

IIId,


IIIe,


IIIf,

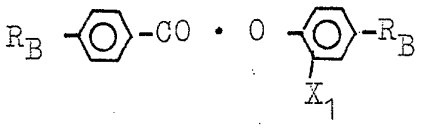

IIIg,

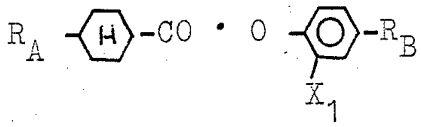

IIIh und

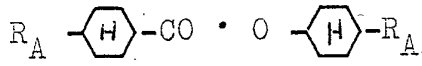

IIIi

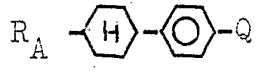
in denen R_B unabhängig eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe und R_4 unabhängig eine n-Alkylgruppe bedeuten.

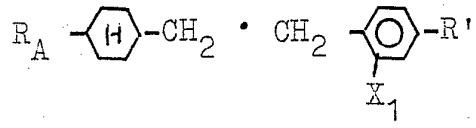
11. Gemisch nach Anspruch 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch,** daß es ferner mindestens eine Verbindung mit geringer dielektrischer Anisotropie enthält.
12. Gemisch nach Anspruch 11, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Verbindung mit geringer dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel IVa bis VIp ist.

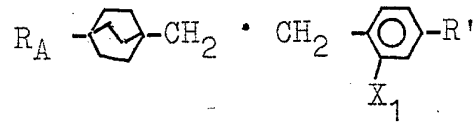

IVa,

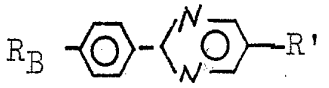

IVb,

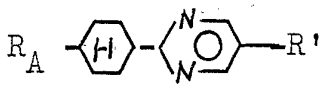

IVc,

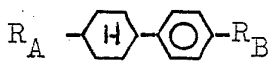

IVd,

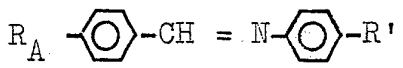

IVe,

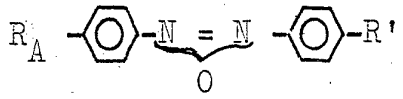

IVf,

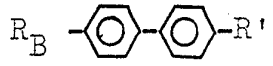

IVg,

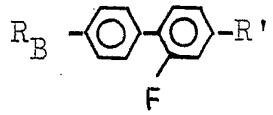

IVh,

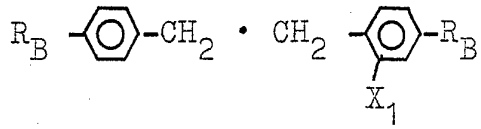

IVi,

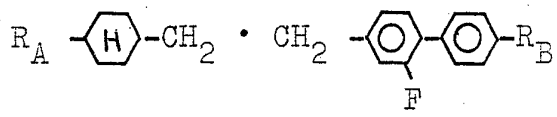

IVj,

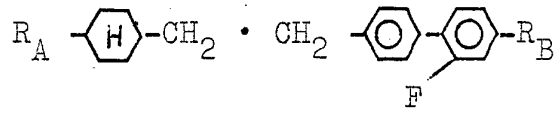

IVk,


IVl,


IVm,

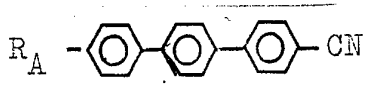

IVn,

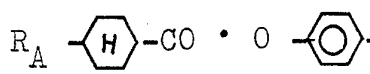

IVo und

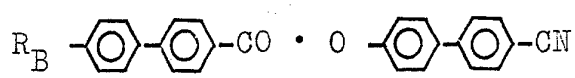

IVp,

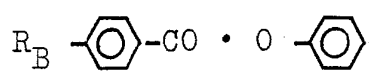
in denen R_B je unabhängig eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe,
R_A je unabhängig eine n-Alkylgruppe,
R' je unabhängig eine n-Alkylgruppe oder n-Alkoxygruppe oder ein Wasserstromatom,
X_1 ein Wasserstoff- oder Fluoratom und
Q ein Halogenatom ist.

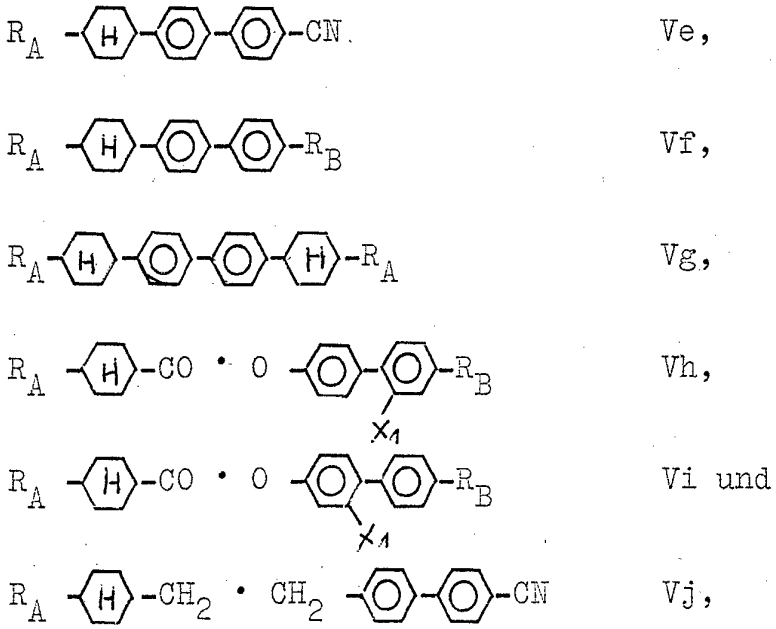
13. Gemisch nach Anspruch 1 bis 12, **gekennzeichnet dadurch,** daß es ferner mindestens eine Verbindung mit hohem Klärpunkt enthält.
14. Gemisch nach Anspruch 13, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Verbindung mit hohem Klärpunkt eine Verbindung der Formel Va bis Vj ist,


Va,


Vb,


Vc,


Vd,



Ve,

Vf,

Vg,

Vh,

Vi und

Vj,

in denen R_B, R_A und X_1 wie in Anspruch 13 definiert sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft Gemische von disubstituierten Ethanen, die für Flüssigkeitskristallmaterialien und Flüssigkristallvorrichtungen geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

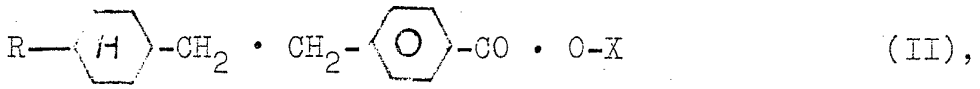
Die Verwendung von Flüssigkristallmaterialien zur Erzielung elektrotrooptischer Effekte in Anzeigevorrichtungen, wie Digitalrechnern, Digitalruhren, Digitalmeßgeräten und einfachen Wortanzeigevorrichtungen, ist bereits üblich. Die bisher bekannten Flüssigkristallmaterialien sind jedoch nicht in jeder Hinsicht ideal, weshalb derzeit erhebliche Anstrengungen zur Verbesserung ihrer Eigenschaften unternommen werden.
Flüssigkristallmaterialien bestehen normalerweise aus speziell ausgewählten Gemischzusammensetzungen, wobei verbesserte Materialien durch Erzeugung neuer Gemische mit verbesserten Eigenschaftskombinationen erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, neue Gemische von Flüssigkristallverbindungen, die für Flüssigkristallgemischzusammensetzungen geeignet sind, anzugeben.

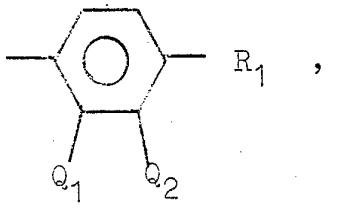
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung betrifft somit Gemische, die durch mindestens ein disubstituiertes Ethan der Formel II gekennzeichnet sind

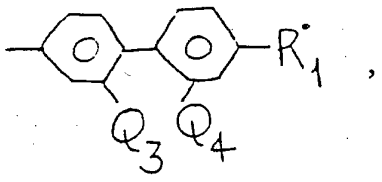


(II),

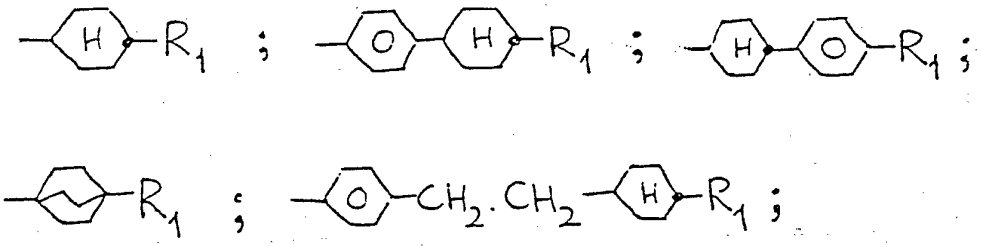
in der R eine Alkylgruppe und X ein Wasserstofatom, eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe oder ein alicyclischer Ring ist.
X in Formel II bedeutet vorzugsweise einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-, Biphenyl-, Cyclohexyl-, Bicyclohexyl-, Cyclohexylphenyl- oder Bicyclooctylrest.
Besonders bevorzugt für X sind folgende Strukturen:

(i)  ,

in der R_1 ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Alkyl-, Alkoxy- oder Cyanogruppe ist und
Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Cyano- oder Nitrogruppe sind.

(ii)  ,

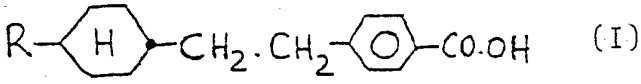
in der R_1 wie oben definiert ist und
Q_3 und Q_4 unabhängig voneinander ein Wasserstoff- der Fluoratom sind.
Für X in Formel II ebenfalls mögliche Reste sind:



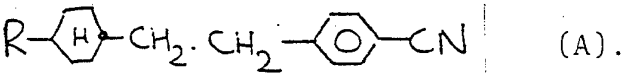
in denen R_1 wie oben definiert ist,

 – einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring
und
 – einen 1,4-disubstituierten Bicyclo(2,2,2)-octanring darstellen.

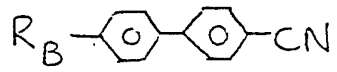
Für R_1 besonders bevorzugt sind die Alkyl- und Cyanogruppe.
Sind R oder R_1 eine Alkylgruppe oder schließen sie ein, so ist diese Alkylgruppe vorzugsweise eine n-Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen; sie kann aber auch verzweigt sein und z. B. ein chirales Zentrum enthalten.
Ist R_1 ein Halogenatom, so ist dieses vorzugsweise ein Fluor- oder Chloratom.
Verbindungen der Formel II, in der X ein Wasserstoffatom ist, d. h. Verbindungen der Formel I

 (I)

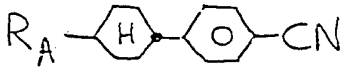
können aus den entsprechenden Cyanoverbindungen (beschrieben in der GB-PS 2023136B) durch Hydrolyse, z. B. in saurer Lösung, hergestellt werden. Die Cyanoverbindungen haben die folgende Formel A:

 (A).

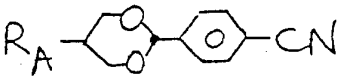
Die Säuren der Formel I können mit den entsprechenden Alkoholen der Formel X-OH (in der X wie oben definiert ist) zu den gewünschten Estern der Formel II nach bekannten Veresterungsmethoden umgesetzt werden, z. B. mit Trifluoressigsäureanhydrid, Borsäure oder Schwefelsäure als Katalysator. Man kann die Säuren der Formel I aber auch in Säurederivate umwandeln, z. B. in Säurechloride, die mit den Alkoholen X-OH in Gegenwart einer Base umgesetzt werden können.
Beispiele zur Herstellung von Estern der Formel II auf diese Weise, d. h. nach an sich bekannten Verfahren, werden im folgenden angegeben.
Die Ester der Formel II sind wertvolle Komponenten von Flüssigkristallmaterialien (Gemischen) zur Verwendung in elektrooptischen Anzeigen. Typischerweise haben sie einen hohen Klärpunkt, T_{N-I} (Temperatur des Übergangs vom flüssigkristallinen zum flüssigen Zustand), z. B. > 100°C; außerdem erhöhen sie den Klärpunkt von Gemischen, denen sie zugesetzt werden.
Das heißt, die Säuren der Formel I sind wichtige Vorstufen für eine Vielzahl von Flüssigkristallestern, insbesondere von Verbindungen der Formel II.
Die Verbindungen der Formel II können auch zu anderen Zwecken als in elektrooptischen Anwendungen eingesetzt werden, die bekanntlich für die Verwendung von nematischen oder chiralen nematischen Flüssigkristallverbindungen geeignet sind. So können die Verbindungen der Formel II z. B. als Komponenten mit hohem Klärpunkt in temperaturempfindliches, z. B. thermochronisches, Material einverleibt werden, das z. B. gemäß den GB-PSen 2083244A und 2085585A verwendet werden kann.
Die Verbindungen der Formel II, in der R_1 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe ist und Q_1 und Q_2 Wasserstoffatome darstellen, haben im allgemeinen eine relativ geringe dielektrische Anisotropie und können zu Flüssigkristallmaterialien mit (größerer) positiver oder negativer dielektrischer Anisotropie zugesetzt werden, die üblicherweise mit „positive" bzw. „negative" Materialien bezeichnet werden, um Gemische zu erhalten, die unter anderem eine geeignete dielektrische Anisotropie aufweisen. Dem Fachmann ist dabei geläufig, daß eine dielektrische Anisotropie des Flüssigkeitskristallmaterials für den elektrooptischen Betrieb notwendig ist, deren Vorzeichen (für eine gegebene Frequenz) nach der Art der elektrooptischen Vorrichtung, in der das Material verwendet wird, ausgewählt wird.
Die Verbindungen der Formel II, in der R_1 ein Fluor- oder Chloratom oder eine Cyanogruppe ist, haben im allgemeinen eine positive dielektrische Anisotropie (und sind stark positiv, wenn R_1 eine Cyanogruppe ist).
Die Verbindungen der Formel II (i), in der Q_1 und/oder Q_2 ein Fluor- oder Chloratom oder eine Cyanogruppe sind, sind im allgemeinen negative Materialien (sie sind stark negativ, wenn Q_1 und/oder Q_2 die Cyanogruppe ist). Entsprechend sind die Verbindungen der Formel II (ii), in der Q_3 und/oder Q_4 ein Fluoratom ist, im allgemeinen (schwach) negative Materialien.
Werden die Verbindungen der Formel II zu stark positive Materialien zugegeben, z. B. um den Klärpunkt dieses Materials zu erhöhen, so sind Verbindungen mit günstig niedrigem Schmelzpunkt als stark positive Verbindungen (mit hoher dielektrischer Anisotropie) bevorzugt.
Zum Beispiel sind bekannte Verbindungen der folgenden Klassen als positives Material geeignet:



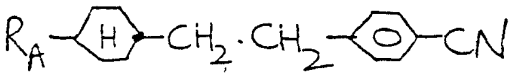
IIIa,



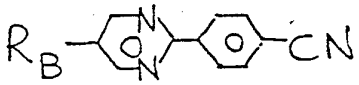
IIIb,



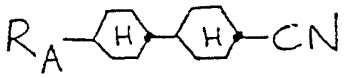
IIIc,



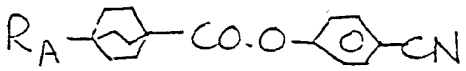
IIId,



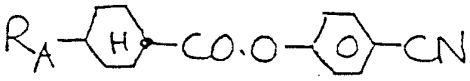
IIIe,



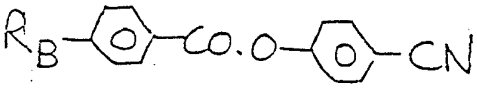
IIIf,



IIIg,

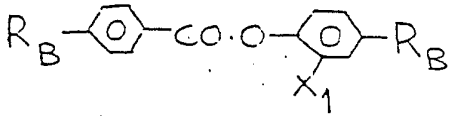


IIIh und

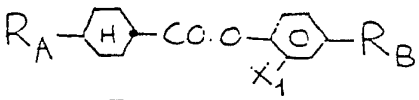


IIIi.

In diesen Formeln bedeuten R_B jeweils unabhängig eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe und R_A jeweils unabhängig eine n-Alkylgruppe.
Die Verbindungen der Formel II können andererseits oder zusätzlich zu anderen Verbindungen mit kleiner dielektrischer Anisotropie zugesetzt werden, z.B. um den Klärpunkt des Gesamtgemisches zu erhöhen. Die folgenden Verbindungsklassen stellen Beispiele für bekannte Verbindungen mit im allgemeinen kleiner dielektrischer Anisotropie und günstig niedrigem Schmelzpunkt dar:



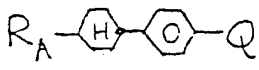
IVa,



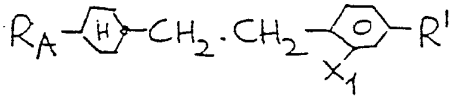
IVb,



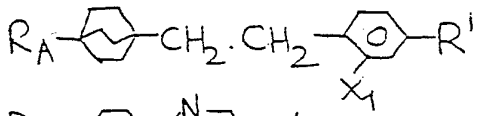
IVc,



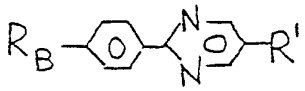
IVd,



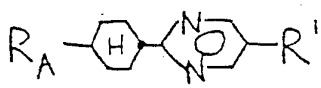
IVe,



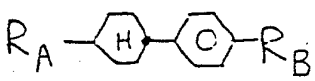
IVf,



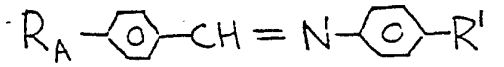
IVg,

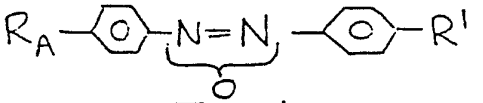


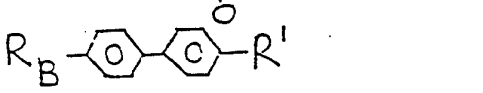
IVh,

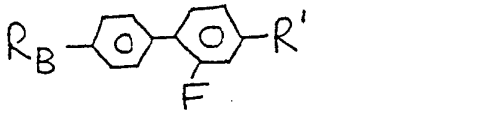


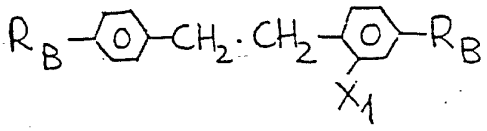
IVi,

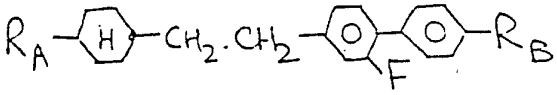

IVj,

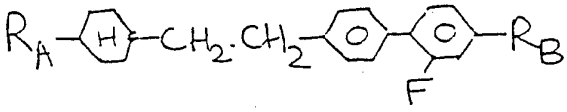

IVk,


IVl,

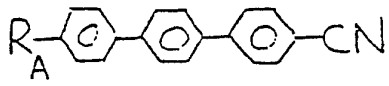

IVm,

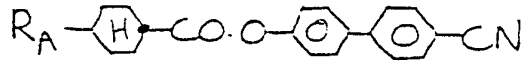

IVn,

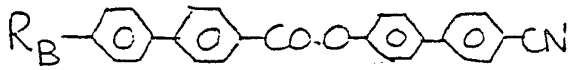

IVo und

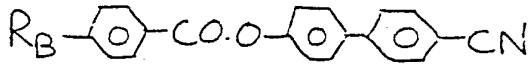

IVp.

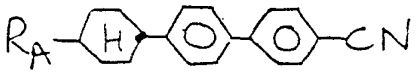
In diesen Formeln bedeuten R_B jeweils unabhängig eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe, R_A unabhängig eine n-Alkoxygruppe, R' unabhängig eine n-Alkyl- oder n-Alkoxygruppe oder ein Wasserstoffatom, X_1 ein Wasserstoff- oder Fluoratom und Q ein Halogenatom, z. B. Chlor oder Fluor.
Beispielsweise können eine oder mehrere Verbindungen der Formel II zu einer oder mehreren Verbindungen der Formeln IIIa bis IIIi gegebenenfalls zusammen mit mindestens einer Verbindung der Formel IVa bis IVp zugesetzt werden.
Solchen Gemischen kann man außerdem Verbindungen mit einem hohen Klärpunkt zusetzen, z. B. eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Klassen:

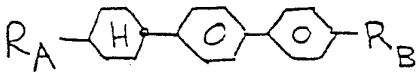

Va,

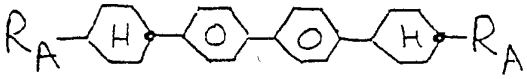

Vb,

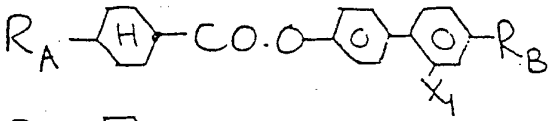

Vc,

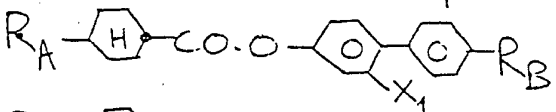

Vd,

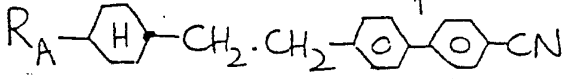

Ve,


Vf,

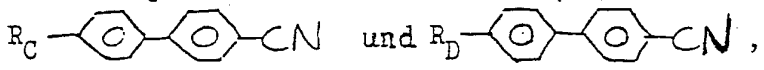

Vg,


Vh,


Vi und

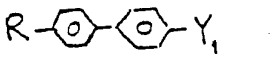
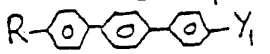
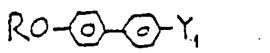
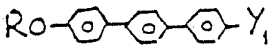
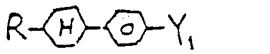
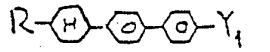
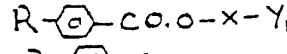
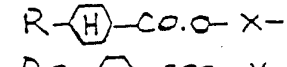
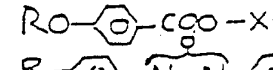
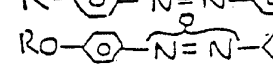
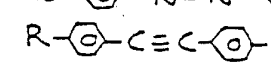
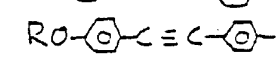

Vj.

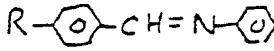
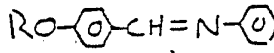
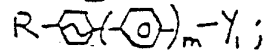
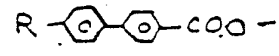
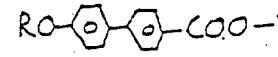
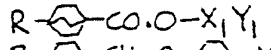
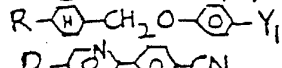
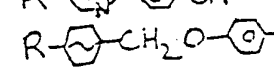
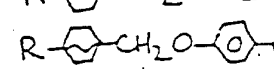
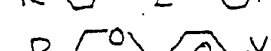
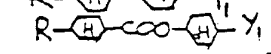
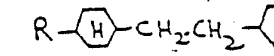
In diesen Formeln haben R_A, R_B und R_1 die oben angegebenen Bedeutungen.
Andere bekannte Zusätze, z.B. chirale Zusatzmittel, wie

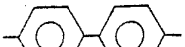
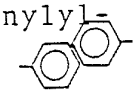


in denen R_C (+)-2-Methylbutyl und R_D (+)-2-Methylbutoxy bedeuten, können gegebenenfalls in das Gemisch einverleibt werden.
Das durch Vermischen der Verbindungen der Formel II mit den oben beschriebenen Verbindungen anderer Klassen erhaltene Flüssigkristallmaterial kann zu einer der folgenden Gruppen gehören:
(i) Ein positives neumatisches Material zur Verwendung in verdrillt-nematischen Vorrichtungen einschließlich gemultiplexten Vorrichtungen (ein Beispiel für eine solche Vorrichtung ist weiter unten angegeben);
(ii) ein negatives Material, vorzugsweise auch mit einem pleochrotischen Farbstoff, zur Verwendung in Vorrichtungen, die auf dem Fréedericksz-Effekt beruhen (negativ-nematischer Typ, bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von der homäotropischen Textur (AUS-Zustand) in die homogene Textur (EIN-Zustand) geändert werden kann (ein Beispiel dafür ist weiter unten angegeben);
(iii) ein positives nematisches Material, vorzugsweise auch mit einem plechroitischen Farbstoff, zur Verwendung in Vorrichtungen, die auf dem Fréedericksz-Effekt beruhen (positiv-nematischer Typ), bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von der homogenen Textur (AUS-Zustand) in die homöotrope Textur (EIN-Zustand) geändert werden kann;
(iv) ein negatives Material, das ein cholesterinisches (chiral-nematisches) Material mit geeignetem Widerstand (etwa 10^9 Ohm · cm) darstellt, zur Verwendung in auf dem cholesterinischen Speicherbetrieb beruhenden Vorrichtungen, bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von einer homogenen Textur (AUS-Zustand) in eine streuende fokal-konische Textur geändert werden kann;
(v) ein stark negatives Material, das cholesterinisches Material darstellt, vorzugsweise auch zusammen mit einem pleochroitischen Farbstoff, zur Verwendung in Vorrichtungen auf der Basis vom Phasenwechsel vom cholesterinischen zum nematischen Zustand (Positiv-Kontrast-Typ), bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von einer schwach streuenden, d.h. klar erscheinenden, oberflächenausgerichteten homöotropen Textur (AUS-Zustand) in eine stark streuende, verdrillte homogene Textur (EIN-Zustand) geändert werden kann;
(vi) ein positives Material, das cholesterinisches Material darstellt, vorzugsweise auch zusammen mit einem pleochroitischen Farbstoff, in Vorrichtungen, die auf dem Phasenwechsel vom cholesterinischen zum nematischen Zustand beruhen (Negativ-Kontrast-Typ), bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von einer streuenden fokal-konischen Textur (AUS-Zustand) in eine klar erscheinende, homöotrope Textur (EIN-Zustand) geändert werden kann;
(vii) ein negatives nematisches Material mit einem geeigneten Widerstand (etwa 10^9 Ohm · cm), in Vorrichtungen, die auf der dynamischen Streuung beruhen, bei dem die molekulare Anordnung durch ein elektrisches Feld von einer klar erscheinenden homöotropen Textur (AUS-Zustand) in eine turbulente streuende Textur (EIN-Zustand) geändert werden kann;
(viii) ein positives nematisches Material in Vorrichtungen, die auf der Umschaltung durch zwei Frequenzen beruhen (die Vorrichtungen vom verdrilltnematischen Typ sein können), bei denen die dielektrische Anisotropie des Materials vom positiven (bei niederer Frequenz, AUS-Zustand) zum negativen Zustand (EIN-Zustand) durch Anlegen eines hochfrequenten elektrischen Feldes geändert werden kann;
(ix) ein Material, das sich für die in der GB-OS 8218821 beschriebenen Vorrichtung eignet.
Aufbau und Wirkungsweise der oben angegebenen Vorrichtungen sowie die allgemeinen Arten der Materialien, die sich zur Verwendung in solchen Vorrichtungen eignen, sind an sich bekannt.
Flüssigkristallmaterial zur Verwendung in Vorrichtungen, die auf dem verdrillt-nematischen Effekt, dem Phasenwechseleffekt vom cholesterinischen zum nematischen Zustand (Negativ-Kontrast-Effekt) oder dem Fréedericksz-Effekt (vom positiven nematischen Typ) beruhen, enthalten vorzugsweise:
Komponente A: eine oder mehrere Verbindungen der Formel II sowie außerdem
Komponente B: eine oder mehrere Verbindungen der Formeln III a bis III f, gegebenenfalls zusammen mit einer oder mehreren der folgenden Verbindungen:
Komponente C: eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV a bis IV p;
Komponente D: eine oder mehrere Verbindungen der Formeln V a bis V j;
Komponente E: einen oder mehrere chirale Zusätze.
Dieses Material ist nicht Gegenstand der Erfindung.
Für Vorrichtungen auf der Basis des verdrillt-nematischen Effekts sowie des Fréedericksz-Effekts (positiv-nematisch) können die verschiedenen Komponenten im Flüssigkristallmaterial (Gesamtsumme aller Komponenten = 100%) in folgenden prozentualen Anteilen eingesetzt werden:
Komponente A: 5 bis 95 Gew.-% (typischerweise 5 bis 40 Gew.-%);
Komponente B: 5 bis 95 Gew.-% (typischerweise 50 bis 80 Gew.-%);
Komponente C: 0 bis 90 Gew.-% (typischerweise 5 bis 25 Gew.-%);
Komponente D: 0 bis 30 Gew.-% (typischerweise 0 bis 15 Gew.-%);
Komponente E: 0 bis 5 Gew.-% (typischerweise 0 bis 1 Gew.-%).
Für Vorrichtungen, die auf dem Phasenwechsel beruhen (Negativ-Kontrast-Typ) können folgende Mengenverhältnisse eingesetzt werden:
Komponenten A bis D: in den oben angegebenen prozentualen Anteilen;
Komponente E: 2 bis 20 Gew.-% (typischerweise 4 bis 5 Gew.-%).
Für Vorrichtungen, die auf dem Fréedericksz-Effekt (positiv-nematisch) und dem Phasenwechsel (Negativ-Kontrast-Typ) beruhen, wird vorzugsweise ein pleochroitischer Farbstoff in einer Menge von 1,5 bis 15%, bezogen auf das Gesamtgewicht, dem Flüssigkristallmaterial zugegeben. Geeignete Farbstoffe sind in den GB-OSen 2081736A, 208219A und 2093475A beschrieben. Typischerweise wird jeder Farbstoff in einer Menge von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, eingesetzt.

Flüssigkristallzusammensetzungen, die Verbindungen der Formel II enthalten, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Erhitzen der Bestandteile im richtigen Mengenverhältnis zu einer insgesamt isotropen Flüssigkeit (z.B. bei einer Temperatur von etwa 100°C).
Noch allgemeinere Beispiele für erfindungsgemäße Gemische sind Gemische, die mindestens eine Verbindung der Formel II neben einer oder mehreren Verbindungen einer oder mehrerer der nachstehenden Verbindungsfamilien enthalten, die sich für ein oder mehrere der oben angegebenen Anwendungen eignen (die Anwendungen hängen von den Eigenschaften des jeweiligen Gemisches ab):

i 
ii 
iii 
iv 
v 
vi 
vii 
viii 
ix 
x 
xi 
xii 
xiii

xiv 
xv 
xvi 
xvii 
xviii 
xix 
xx 
xxi 
xxii 
xxiii 
xxiv 
xxv 
xxvi 
xxvii 

In den Formeln bedeuten  einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring;  einen 1,4-disubstituierten Bicyclo(2,2,2)octan-Ring, X eine 1,4-Phenylengruppe , eine 4,4'-Biphenylyl-Gruppe , eine 2,6-Naphthylgruppe  oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexan-Ring, Y_1 CN, R', Halogen oder CO.O-X-Y^1, wobei

Y^1 CN, R' oder OR' ist und R und R' Alkylgruppen bedeuten, sowie Derivate einer dieser Verbindungen, bei denen das Wasserstoffatom durch ein Halogenatom, z.B. Fluoratom, in einem der Benzolringe ersetzt ist.
Die Verbindungen der Formel II machen vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% des Gemisches aus.

Ausführungsbeispiele

Im folgenden werden Beispiele zur Herstellung sowie die Eigenschaften der Verbindungen der Formeln I und II angegeben.

Beispiel 1

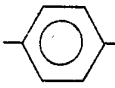
Herstellung von 4-[2-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure
(Formel I, R = n-C_5H_{11})
1-(4-Cyanophenyl)-2-(trans-4-n-pentylcyclohexyl)-ethan (10g, 34,3mmol) wird zu Schwefelsäure (70Gew.-%, 70ml) zugegeben; das Gemisch wird gerührt und auf 125 bis 135°C 18 Stunden erhitzt. Die Temperatur wird dann auf 170°C erhöht, das Gemisch wird bei dieser Temperatur 3h gerührt, wonach kein Ausgangsmaterial mehr im Gemisch durch Dünnschichtchromatographie festgestellt werden kann. Wasser (120ml) wird dem gekühlten Gemisch zugegeben, das 30min lang gerührt wird. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser (100ml) gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 10,6g (99% d. Th.).
Das Produkt wird aus Eisessig (50ml) umkristallisiert. Das kristalline Produkt wird mit Wasser (200ml) gewaschen und im Vakuum bei 40°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 9,4g (88% d. Th.), Fp. (Schmelzpunkt (201°C).

Beispiel 2

Herstellung von 4-[2-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure
(Formel I, R = C_2H_5).
Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, wobei 1-(4-Cyanophenyl)-2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethan als Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Produktausbeute beträgt 98% d. Th., Fp. 215 bis 200°C.

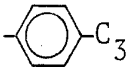
Beispiel 3

Herstellung von 4-[2-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-n-propylphenylester

(Formel II; R = C_2H_5, X =  C_3H_7-n).

4-[2-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure (10,5g, 40,38mmol), hergestellt gemäß Beispiel 2, wird mit Thionylchlorid (60ml) 1h unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert, man erhält 4-[2-(trans-4-Ethyl-cyclohexyl)-ethyl]-benzoylchlorid (11,2g, 100% d. Th.).
Dieses Säurechlorid (1,5g, 5,39mmol) wird 90min mit einem Gemisch von 4-n-Propylphenol (0,73g, 5,39mmol), Triethylamin (3ml) und Dichlormethan (40ml) unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Gemisch wird dann in Wasser (40ml) gegossen, abgetrennt und mit Salzsäure (40ml, 20%) und Wasser (40ml) gewaschen. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1,8g (88,5% d. Th.).
Dieses Produkt wird auf eine Säule, die Kieselgel (5g) und basisches Aluminiumoxid (10g) enthält, aufgegeben und mit einem 1:1-Gemisch von Petrolether/Dichlormethan (200ml) eluiert. Man erhält 1,6g (79% d. Th.). Durch Umkristallisation aus Ethanol (18ml) erhält man 4-[2-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-n-propylphenylester in einer Ausbeute von 1,3g (64% d. Th.). Das Produkt hat folgende Eigenschaften: $T_{K\text{-}N}$ (Schmelzpunkt oder Temperatur für den Übergang vom kristallinen zum nematischen Zustand) = 59,4°C und $T_{N\text{-}I}$ (Klärpunkt) = 130,9°C.

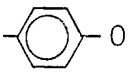
Beispiel 4: Herstellung von 4-[2-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-n-propylphenylester

(Formel II, R = n-C_5H_{11}, X =  C_3H_7-n).

Es wird gemäß Beispiel 3 verfahren unter Verwendung von 4-[2-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure als Ausgangsmaterial, das gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde.
Das Produkt hat folgende Eigenschaften:
$T_{K\text{-}S}$ (Temperatur des Übergangs vom kristallinen zum smektisch-flüssigkristallinen Zustand) = 50°C, $T_{S\text{-}N}$ = 117°C.
$T_{N\text{-}I}$ = 151,5°C.

Beispiel 5

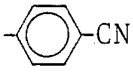
Herstellung von 4-[2-trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-n-butyloxyphenylester

(Formel II; R = n-C_5H_{11}, X =  OC_4H_9-n).

Es wird gemäß Beispiel 3 verfahren mit 4-[2-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure und 4-n-Butyloxyphenol als Ausgangsverbindungen.
Das Produkt hat folgende Eigenschaften:
$T_{K\text{-}S}$ = 60°C.
$T_{S\text{-}N}$ (Temperatur des Übergangs vom smektischen zum nematischen Zustand) = 144°C.
$T_{N\text{-}I}$ = 167,4°C.

Beispiel 6:

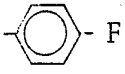
Herstellung von 4-[2-(trans-4-n-Pentylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-cyanophenylester

(Formel II; R = n-C_5H_{11}, X =  CN).

Es wird gemäß Beispiel 5 verfahren unter Verwendung von 4-Cyanophenol als Ausgangsmaterial.
Das Produkt hat die folgenden Eigenschaften:
$T_{K\text{-}N}$ = 79,2°C
$T_{N\text{-}I}$ = 189,4°C.

Beispiel 7

Herstellung von 4-[2-(trans-4-n-Ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure-4-fluorphenylester

(Formel II; R = C_2H_5, X =  F).

Es wird gemäß Beispiel 3 verfahren unter Verwendung von 4-[2-(trans-4-n-ethylcyclohexyl)-ethyl]-benzoesäure und 4-Fluorphenol als Ausgangsverbindungen.
Das Produkt hat die folgenden Eigenschaften:
$T_{K\text{-}N}$ (Schmelzpunkt oder Temperatur des Übergangs vom kristallinen zum nematischen Zustand) = 75,0 ⟶75,2°C
und
$T_{N\text{-}I}$ (Klärpunkt) = 110,7°C.
Das Produkt des Beispiels 3 erläutert die Eignung der erfindungsgemäßen Ester der Formel II als Flüssigkristallmaterial. 10Gew.-% des Produkts des Beispiels 3 (bezogen auf das Gewicht des Materials, dem es zugesetzt wurde) werden handelsüblichem Flüssigkristallmaterial E7 (der Firma BDH Chemicals Ltd., Poole, England) zugegeben; der $T_{N\text{-}I}$-Wert steigt durch die Zugabe von 60°C auf 65,5°C.