



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 449 049 B1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **28.12.94** 51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07C 69/76, C07C 67/08, C09K 19/32, C09K 19/46, G02F 1/137**
- 21 Anmeldenummer: **91103983.2**
- 22 Anmeldetag: **15.03.91**

54 **Naphthalindicarbonsäureester.**

- |  |  |
|--|--|
| <p>30 Priorität: <b>27.03.90 CH 1009/90</b></p> <p>43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: <b>02.10.91 Patentblatt 91/40</b></p> <p>45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: <b>28.12.94 Patentblatt 94/52</b></p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten: <b>CH DE FR GB IT LI NL</b></p> <p>56 Entgegenhaltungen:<br/><b>DE-A- 3 534 778</b><br/><b>GB-A- 1 603 075</b></p> <p><b>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Sektion C, Band 13, Nr.315, 18. Juli 1989 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 116 C 619</b></p> | <p>73 Patentinhaber: <b>F. HOFFMANN-LA ROCHE AG Postfach 3255 CH-4002 Basel (CH)</b></p> <p>72 Erfinder: <b>Kelly, Stephen, Dr. Frankenstrasse 10 CH-4313 Möhlin (CH)</b></p> <p>74 Vertreter: <b>Cottong, Norbert A. et al Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255 CH-4002 Basel (CH)</b></p> |
|--|--|

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**EP 0 449 049 B1**



Felder. Sie erfüllen daher in optimaler Weise die oben genannten Anforderungen.

Es versteht sich, dass zur Erzielung optischer Aktivität und eines hohen Verdrillungsvermögens beide in Formel I dargestellten chiralen Kohlenstoffatome R-Konfiguration oder beide S-Konfiguration aufweisen sollten.

5 R<sup>1</sup> kann verzweigt-kettig und gegebenenfalls chiral sein. Im allgemeinen sind jedoch geradkettige Reste R<sup>1</sup> bevorzugt.

Der obige Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl" umfasst Reste wie Aethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl und dergleichen.

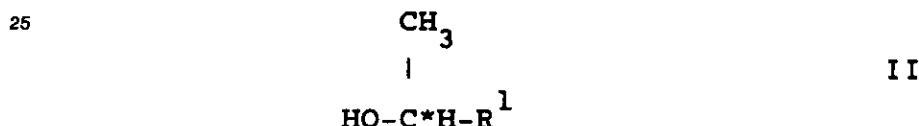
10 Der Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl" umfasst Reste wie Vinyl, Allyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl und dergleichen.

Der Ausdruck "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl" umfasst Reste wie Methoxycarbonyl, Aethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl und dergleichen.

15 Der Ausdruck "C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxycarbonyl" umfasst Reste wie Vinyloxycarbonyl, Allyloxycarbonyl, Propenyloxycarbonyl, Butenyloxycarbonyl, Pentenyloxycarbonyl, Hexenyloxycarbonyl, Heptenyloxycarbonyl, Octenyloxycarbonyl, 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-yloxycarbonyl und dergleichen. Bevorzugt sind im allgemeinen 2E-Alkenyloxycarbonylgruppen und Alkenyloxycarbonylgruppen mit endständiger Doppelbindung.

Besonders bevorzugt sind im allgemeinen diejenigen Verbindungen der Formel I, worin R<sup>1</sup> höchstens 7 Kohlenstoffatome aufweist.

20 Die Verbindungen der Formel I können erfindungsgemäss dadurch hergestellt werden, dass man Naphthalin-2,6-dicarbonsäure oder ein geeignetes Derivat der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure mit einer optisch aktiven Verbindung der allgemeinen Formel



30 worin C\* und R<sup>1</sup> die obigen Bedeutungen haben, verestert.

Die Veresterung kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignete Derivate der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure sind beispielsweise die Säurehalogenide, z.B. Naphthalin-2,6-dicarbonsäurechlorid. Eine bevorzugte Methode ist die Umsetzung eines Naphthalin-2,6-dicarbonsäurehalogenids in einem inerten organischen Lösungsmittel (z.B. einem aromatischen oder gesättigten, gegebenenfalls chlorierten Kohlenwasserstoff, wie Benzol, Toluol, Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff) in Gegenwart eines säurebindenden Mittels (z.B. Pyridin).

Die Ausgangsmaterialien sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen.

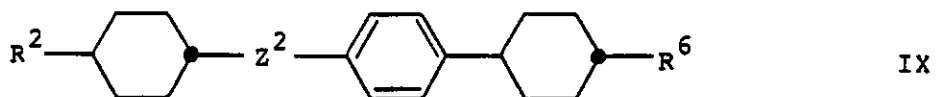
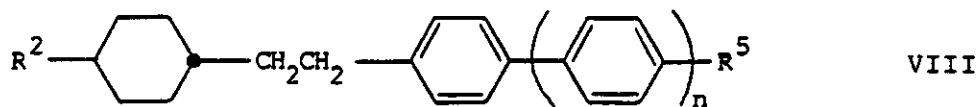
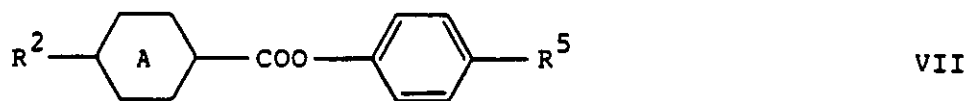
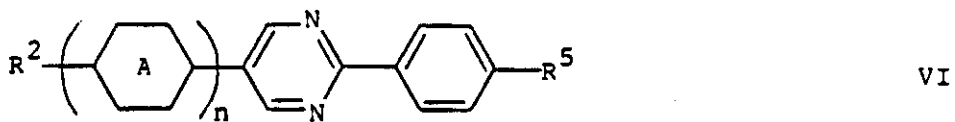
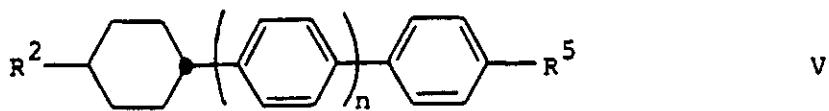
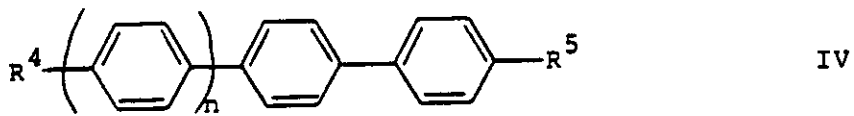
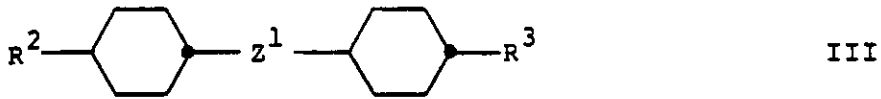
40 Die Erfindung betrifft ebenfalls ein flüssigkristallines Gemisch enthaltend ein flüssigkristallines Trägermaterial und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I. Als Trägermaterial eignen sich grundsätzlich alle Flüssigkristallmaterialien, welche eine verdrillbare Flüssigkristallphase mit einem adäquaten Mesophasenbereich aufweisen. Besonders geeignet sind die Verbindungen der Formel I als chirale Dotierstoffe für nematische oder cholesterische Trägermaterialien. Das flüssigkristalline Trägermaterial kann eine Einzelverbindung oder ein Gemisch sein und besitzt vorzugsweise einen Klärpunkt von mindestens etwa 60°C.

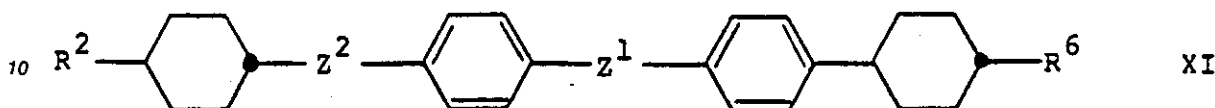
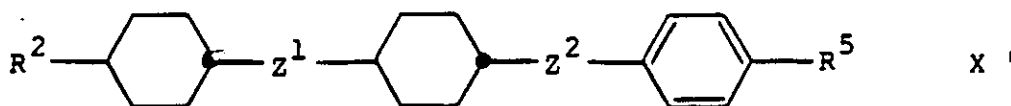
Der Anteil an chiralem Dotierstoff der Formel I ist im wesentlichen durch dessen Verdrillungsvermögen und die gewünschte Ganghöhe bestimmt. Der Anteil an chiralem Dotierstoff kann daher je nach Anwendung in einem breiten Bereich variieren und beispielsweise etwa 0,1-30 Gew.% betragen. Für Anzeigevorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen mit verdrillt nematischer Struktur ist je nach Zellentyp und -dicke meist eine Ganghöhe von etwa 3-40 µm erforderlich und daher ein entsprechend kleiner Anteil ausreichend (meist etwa 0,1-1 Gew.%). Demgegenüber werden für Anwendungen, welche auf der Reflexion von sichtbarem Licht durch cholesterische Schichten beruhen, Ganghöhen von weniger als 2 µm, beispielsweise etwa 0,4-0,6 µm benötigt, was einen entsprechend höheren Anteil an chiralem Dotierstoff erfordert (meist etwa 2-20 Gew.%). Für Zellen mit hochverdrillter nematischer Struktur beträgt der Anteil an chiralem Dotierstoff meist etwa 0,3-3 Gew.%.

Geeignete flüssigkristalline Trägermaterialien sind in grosser Zahl bekannt und im Handel erhältlich. In der Regel sind flüssigkristalline Gemische enthaltend 2 oder mehrere Komponenten als Trägermaterialien

bevorzugt. Grundsätzlich kann aber auch eine flüssigkristalline Verbindung als Trägermaterial verwendet werden, wenn sie eine ausreichend breite Mesophase aufweist.

Als Komponenten für flüssigkristalline Trägermaterialien eignen sich insbesondere Verbindungen der folgenden allgemeinen Formeln





worin R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Alkyl oder Alkenyl bezeichnen; R<sup>3</sup> Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkoxyethyl oder Alkenyloxyethyl bedeutet; Z<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-darstellt; n für die Zahl 0 oder 1 steht; R<sup>4</sup> Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bezeichnet; R<sup>5</sup> Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet; Ring A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; und Z<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, -COO- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bezeichnet.

Besonders bevorzugt sind daher flüssigkristalline Gemische, welche eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln III-XI enthalten.

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> besitzen vorzugsweise höchstens je 12 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt höchstens je 7 Kohlenstoffatome. Bevorzugte Alkenylgruppen sind 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl und 4Z-Alkenyl. Bevorzugte Alkenyloxygruppen sind 2E-Alkenyloxy und 3Z-Alkenyloxy.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. Im Zusammenhang mit Flüssigkristallphasen und Phasenübergängen bedeuten C eine kristalline Phase, N eine nematische Phase, N\* eine cholesterische (chiral nematische) Phase und I die isotrope Phase. Die Helixganghöhe wird mit p bezeichnet und die Wellenlänge des selektiv reflektierten, zirkular polarisierten Lichts mit λ<sub>max</sub>. Optische Antipoden besitzen jeweils "spiegelbildliche Eigenschaften", d.h. gleiche Schmelzpunkte etc., führen aber zu entgegengesetztem Helixdrehsinn und entgegengesetzter Zirkularpolarisation des reflektierten Lichts.

#### Beispiel 1

Ein Gemisch von 0,4 g Naphthalin-2,6-dicarbonsäurechlorid, 0,5 g S(+)-Milchsäure-butylester, 1 ml absolutem Pyridin und 50 ml absolutem Toluol wurde über Nacht unter leichtem Rückfluss und einer Stickstoffatmosphäre erwärmt. Danach wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit 500 ml Wasser, 100 ml verdünnter Salzsäure und nochmals mit 500 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeeengt. Der Rückstand wurde an Kieselgel mit Toluol/Aethylacetat (Vol. 4:1) chromatographisch gereinigt. Umkristallisation aus Aethanol ergab 0,4 g Bis-[(S)-1-(butyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat mit Smp. (C-I) 81 °C.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Naphthalin-2,6-dicarbonsäurechlorid wurde wie folgt hergestellt:

Ein Gemisch aus 1 g Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und 100 ml Toluol wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit 2 ml Thionylchlorid versetzt und anschliessend über Nacht unter leichtem Rückfluss erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde eingeeengt, dann mit 50 ml absolutem Toluol versetzt und nochmals eingeeengt. Diese Prozedur wurde noch zweimal wiederholt. Anschliessend wurde der feste Rückstand in einem Kugelrohr sublimiert. Dies ergab 0,8 g Naphthalin-2,6-dicarbonsäurechlorid.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- Bis-[(S)-1-(methoxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 120 °C;
- Bis-[(S)-1-(äthoxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 74 °C;
- Bis-[(S)-1-(propyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 121 °C;
- Bis-[(S)-1-(pentyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;
- Bis-[(S)-1-(hexyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;
- Bis-[(S)-1-(2E-hexenyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 70 °C;
- Bis-[(R)-2-pentyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 76 °C;
- Bis-[(R)-2-hexyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 53 °C;
- Bis-[(R)-2-heptyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;
- Bis-[(R)-2-octyl]-2,6-naphthalindicarboxylat, Smp. (C-I) 4 °C;
- Bis-[(R)-2-nonyl]-2,6-naphthalindicarboxylat.

Beispiel 2

Zur Messung der induzierten Ganghöhe (Pitch) und deren Temperaturabhängigkeit in Flüssigkristallmaterialien wurde die folgende Flüssigkristall-Grundmischung BM-1 verwendet:

5

5,36 Gew. %	4'-Aethyl-4-cyanobiphenyl,
3,18 "	4'-Propyl-4-cyanobiphenyl,
10 6,08 "	4'-Butyl-4-cyanobiphenyl,
6,53 "	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)benzotrinitril,
14,67 "	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzotrinitril,
15 5,21 "	4-Aethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzol,

20 16,54 Gew. %	4-Aethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)- äthyl]benzol,
5,60 "	4"-Pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5,71 "	4'-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4-cyanobiphenyl,
25 15,95 "	1-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4-(trans- 4-pentylcyclohexyl)benzol,
4,74 "	4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans- 4-pentylcyclohexyl)biphenyl,
30 7,59 "	4-[2-(trans-4-Butylcyclohexyl)äthyl]-4'-(trans- 4-pentylcyclohexyl)-1,1'-äthylendibenzol,
35 2,84 "	trans-4-[2-(trans-4-Propylcyclohexyl)äthyl]- cyclohexancarbonsäure-4-cyanophenylester;

Smp. <-30°C, Kl. (N-I) 90°C;  $\Delta\epsilon = 8,5$ ,  $\Delta n = 0,139$  und  $\eta = 22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  gemessen bei 22°C.

Das Verdrillungsvermögen des optisch aktiven Dotierstoffes und dessen Temperaturabhängigkeit wird  
40 charakterisiert durch die Parameter A, B und C entsprechend der Reihenentwicklung.

$$\frac{1}{pc} = A + BT_1 + CT_1^2$$

45

worin und p, c und  $T_1$  die folgenden Bedeutungen haben:

$T_1$	= $T - 22^\circ\text{C}$
T	= Temperatur in °C
50 p	= Ganghöhe in $\mu\text{m}$ (ein positiver Wert bedeutet rechtsdrehende Helixstruktur und ein negativer Wert bedeutet linksdrehende Helixstruktur)
c	= Konzentration des optisch aktiven Dotierstoffes in Gew.-%.

Mischung M-1

55

99 Gew.-% BM-1,  
1 Gew.-% Bis-[(S)-1-(butyloxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;  
Klp. (N-I) 86,7°C; p (22°C) = -5,4  $\mu\text{m}$ ;

$$A = -0,1863 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1},$$

$$B = 3,605 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-1},$$

$$C = 2,838 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-2}.$$

5 Mischung M-2

99 Gew.-% BM-1,

1 Gew.-% Bis-[(S)-1-(äthoxycarbonyl)äthyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;

Klp. (N<sup>o</sup>-l) 90 °C; p (22 °C) = -4,7 μm;

$$10 \quad A = -0,2133 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1},$$

$$B = 4,503 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-1},$$

$$C = 2,416 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-2}.$$

Mischung M-3

75

99 Gew.-% BM-1,

1 Gew.-% Bis-[(R)-2-pentyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;

Klp. (N<sup>o</sup>-l) 89,7 °C; p (22 °C) = +24,8 μm;

$$A = 0,04039 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1},$$

$$20 \quad B = -0,341 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-1},$$

$$C = -1,156 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-2}.$$

Mischung M-4

25

99 Gew.-% BM-1,

1 Gew.-% Bis-[(R)-2-hexyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;

Klp. (N<sup>o</sup>-l) 89,8 °C; p (22 °C) = +11,7 μm;

$$A = 0,0853 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1},$$

$$B = -2,711 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-1},$$

$$30 \quad C = -1,710 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-2}.$$

Mischung M-5

99 Gew.-% BM-1,

35 1 Gew.-% Bis-[(R)-2-octyl]-2,6-naphthalindicarboxylat;

Klp. (N<sup>o</sup>-l) 88,6 °C; p (22 °C) = +9,4 μm;

$$A = 0,1059 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1},$$

$$B = -4,245 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-1},$$

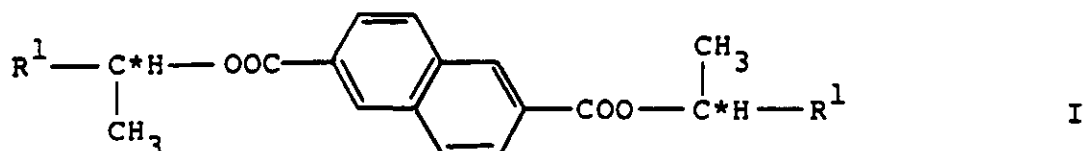
$$C = -3,163 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{Gew.}\%^{-1} \cdot \text{C}^{-2}.$$

40

Patentansprüche

1. Optisch aktive Naphthalin-2,6-dicarbonsäureester der allgemeinen Formel

45



50

worin C\* ein chirales Kohlenstoffatom bezeichnet und R<sup>1</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy-carbonyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyloxycarbonyl bedeutet.

55 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> einen geradkettigen Rest bedeutet.3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> einen Rest mit höchstens 7 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Flüssigkristallines Gemisch enthaltend ein flüssigkristallines Trägermaterial und eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I.
5. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an optisch aktiven Verbindungen der Formel I 0,1-30 Gew.-% beträgt.
6. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere optisch aktive Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen enthält aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln

10

15

20

25

30

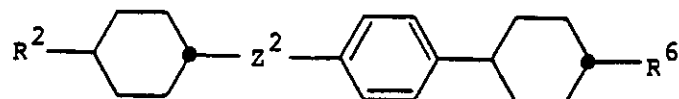
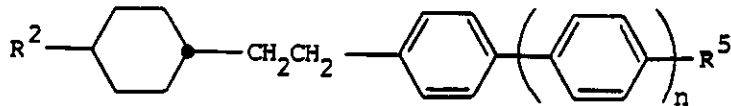
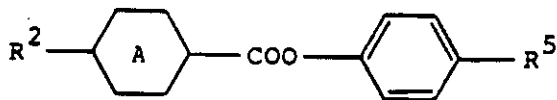
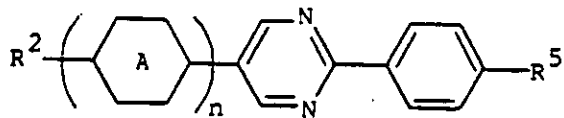
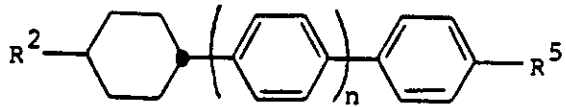
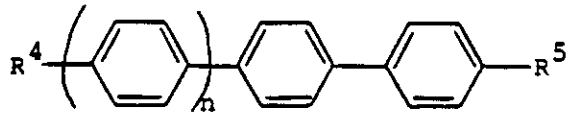
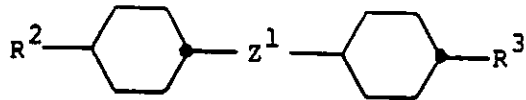
35

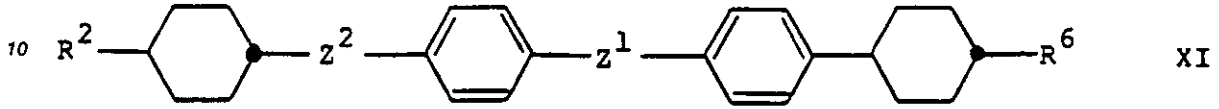
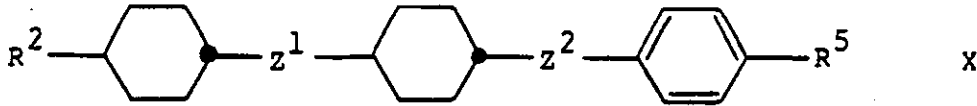
40

45

50

55





15 worin R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> unabhängig voneinander Alkyl oder Alkenyl bezeichnen; R<sup>3</sup> Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkoxymethyl oder Alkenyloxymethyl bedeutet; Z<sup>1</sup> eine einfache Kovalenzbindung oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-darstellt; n für die Zahl 0 oder 1 steht; R<sup>4</sup> Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bezeichnet; R<sup>5</sup> Cyano, Alkyl, Alkoxy, Alkenyl oder Alkenyloxy bedeutet; Ring A 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen darstellt; und Z<sup>2</sup> eine einfache Kovalenzbindung, -COO- oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- bezeichnet.

- 20 7. Verfahren zur Herstellung der optisch aktiven Naphthalin-2,6-dicarbonsäureester der in Anspruch 1 definierten Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man Naphthalin-2,6-dicarbonsäure oder ein geeignetes Derivat der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure mit einer optisch aktiven Verbindung der allgemeinen Formel

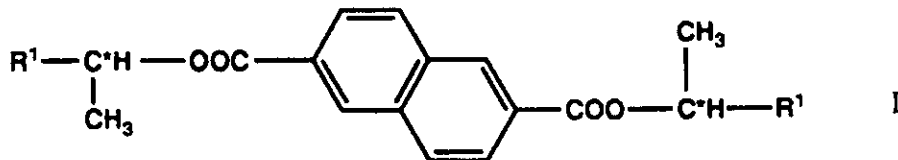


worin C\* und R<sup>1</sup> die in Anspruch 1 gegebenen Bedeutungen haben, verestert.

- 35 8. Verwendung flüssigkristalliner Gemische gemäss Anspruch 4 für optische oder elektro-optische Zwecke.

**Claims**

- 40 1. Optically active naphthalene-2,6-dicarboxylic acid esters of the general formula



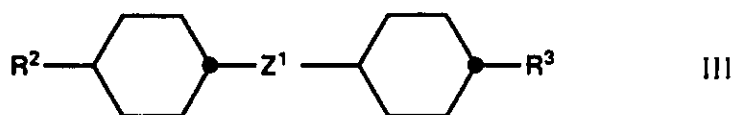
50 wherein C\* denotes a chiral carbon atom and R<sup>1</sup> signifies C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxycarbonyl or C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyloxycarbonyl.

2. Compounds according to claim 1, characterized in that R<sup>1</sup> signifies a straight-chain residue.

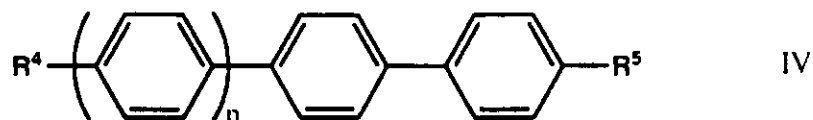
- 55 3. Compounds according to claim 1 or 2, characterized in that R<sup>1</sup> signifies a residue having a maximum of 7 carbon atoms.

4. A liquid crystalline mixture containing a liquid crystalline carrier material and one or more optically active compounds of formula I defined in claim 1.
5. A liquid crystalline mixture according to claim 4, characterized in that the content of optically active compounds of formula I is 0.1-30 wt.%.
6. A liquid crystalline mixture according to claim 4 or 5, characterized in that it contains one or more optically active compounds of formula I and one or more compounds from the group of compounds of the general formulae

10



15



20

25

30

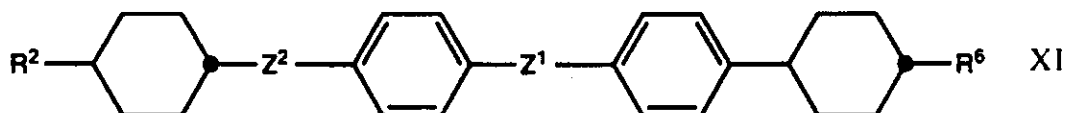
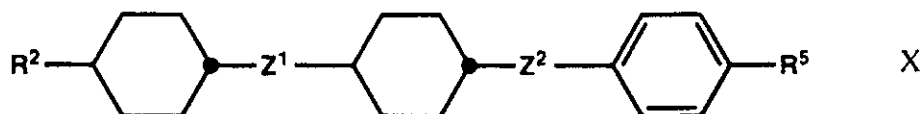
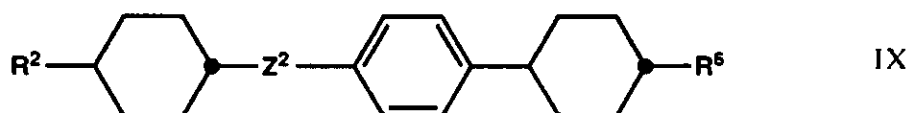
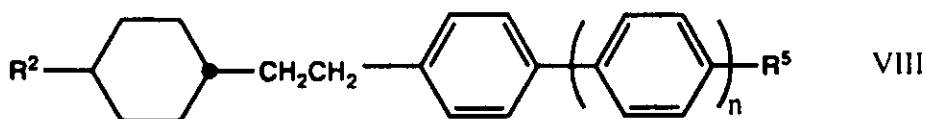
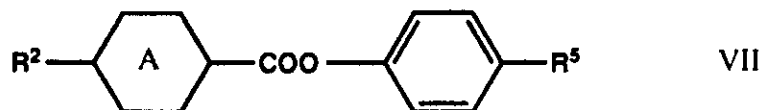
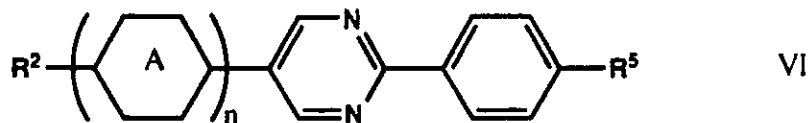
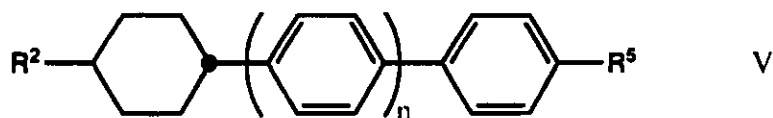
35

40

45

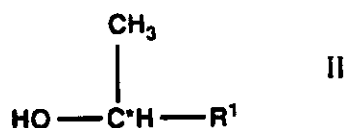
50

55



40 wherein R<sup>2</sup> and R<sup>6</sup> each independently denote alkyl or alkenyl; R<sup>3</sup> signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkoxyethyl or alkenyloxyethyl; Z<sup>1</sup> represents a single covalent bond or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; n stands for the number 0 or 1; R<sup>4</sup> denotes alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; R<sup>5</sup> signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; ring A represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; and Z<sup>2</sup> denotes a single covalent bond, -COO- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

- 45 7. A process for the manufacture of the optically active naphthalene-2,6-dicarboxylic acid esters of formula I defined in claim 1, characterized by esterifying naphthalene-2,6-dicarboxylic acid or a suitable derivative of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid with an optically active compound of the general formula

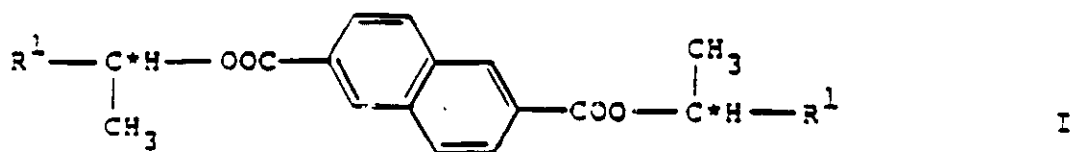


55 wherein C\* and R<sup>1</sup> have the significances given in claim 1.

8. The use of liquid crystalline mixtures in accordance with claim 4 for optical or electro-optical purposes.

## Revendications

1. Esters naphthalène-2,6-dicarboxyliques possédant l'activité optique, qui répondent à la formule générale



dans laquelle C\* représente un atome de carbone chiral et R<sup>1</sup> un groupe alkyle en C2-C12, alcényle en C2-C12, alcoxycarbonyle en C2-C12 ou alcényloxy-carbonyle en C3-C12.

- 15
2. Composés selon revendication 1, caractérisés en ce que R<sup>1</sup> représente un groupe à chaîne droite.
3. Composés selon revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que R<sup>1</sup> représente un groupe contenant au maximum 7 atomes de carbone.
- 20
4. Mélange à cristaux liquides contenant un véhicule à cristaux liquides et un ou plusieurs composés de formule I de la revendication 1, possédant l'activité optique.
5. Mélange à cristaux liquides selon revendication 4, caractérisé en ce que la proportion des composés de formule I possédant l'activité optique est de 0,1 à 30 % en poids.
- 25
6. Mélange à cristaux liquides selon revendication 4 ou 5, caractérisé en ce qu'il contient un ou plusieurs composés de formule I possédant l'activité optique et un ou plusieurs composés choisis parmi ceux qui répondent aux formules générales

30

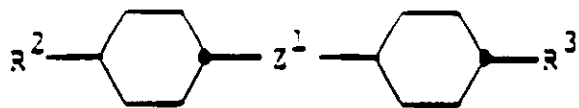
35

40

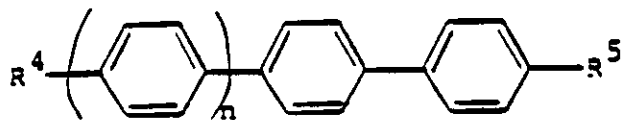
45

50

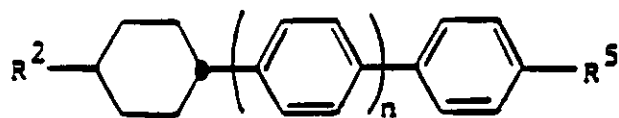
55



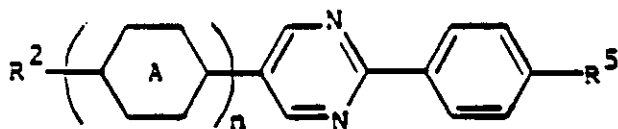
III



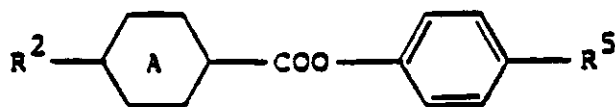
IV



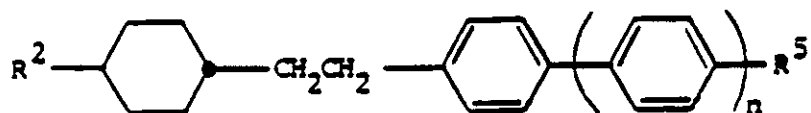
V



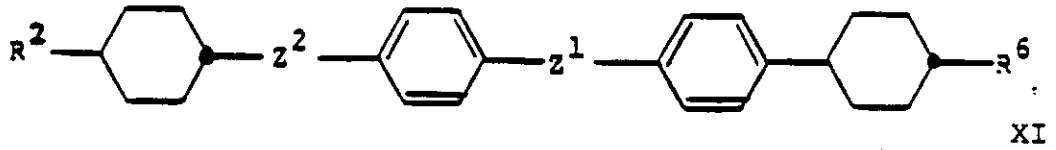
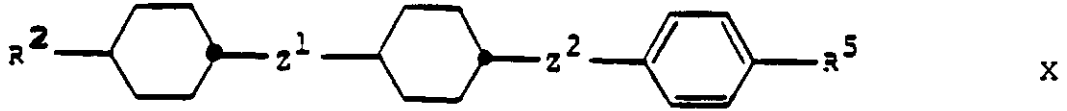
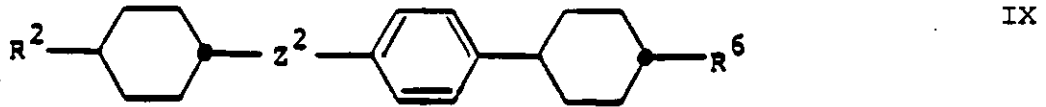
VI



VII



VIII



20

dans lesquelles R<sup>2</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle ou alcényle ;

R<sup>3</sup> représente un groupe cyano, alkyle, alcoxy, alcényle, alcényloxy, alcoxyméthyle ou alcényloxyméthyle ;

25

Z<sup>1</sup> représente une liaison covalente simple ou un groupe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-; n est égal à 0 ou 1 ;

R<sup>4</sup> représente un groupe alkyle, alcoxy, alcényle ou alcényloxy ;

R<sup>5</sup> représente un groupe cyano, alkyle, alcoxy, alcényle ou alcényloxy ;

le cycle A est un cycle 1,4-phénylène ou trans-1,4-cyclohexylène ; et

Z<sup>2</sup> représente une liaison covalente simple, -COO- ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

30

7. Procédé de préparation des esters naphthalène-2,6-dicarboxyliques de formule I de la revendication 1 possédant l'activité optique, caractérisé en ce que l'on estérifie l'acide naphthalène-2,6-dicarboxylique ou un dérivé approprié de cet acide par un composé, possédant l'activité optique et répondant à la formule générale

35



dans laquelle C\* et R<sup>1</sup> ont les significations indiquées dans la revendication 1.

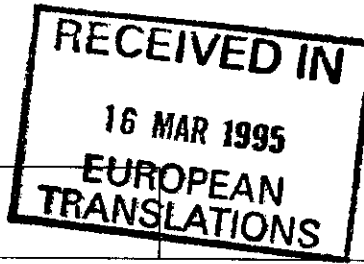
45

8. Utilisation de mélanges à cristaux liquides selon revendication 4 dans des applications optiques ou électrooptiques.

50

55

or official use



15MAR95 E116849-1 000399  
P54/7700 35.00

Your reference

**Notes**

Please type, or write in dark ink using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with this form. For details, please contact the Patent Office (telephone 071-438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the Patents Rules 1990 governs the completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate and must be accompanied by a translation into English, in duplicate, of:

- the whole description
- those claims appropriate to the UK (in the language of the proceedings)

including all drawings, whether or not these contain any textual matter but excluding the front page which contains bibliographic information. The translation must be verified to the satisfaction of the Comptroller as corresponding to the original text.

**The Patent Office**

**Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)**

**Form 54/77**

**Patents Act 1977**

**1 European Patent number**

1 Please give the European Patent number: 0 449 049 ✓

**2 Proprietor's details**

2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the European Patent (UK):

Name F. HOFFMANN-LA ROCHE AG ✓

Address CH-4002, Basle, Switzerland

Postcode

ADP number (if known):

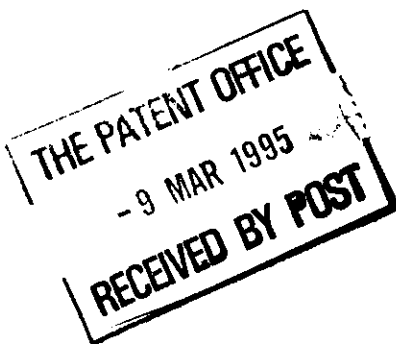
**3 European Patent Bulletin date**

3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent (UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been published, the date on which it will be published:

Date

28.12.94 ✓

(day month year)



Please turn over ⇨

**4 Agent's details**

4 Please give name of agent (if any):

**5** An address for service in the United Kingdom must be supplied.

**5 Address for service**

5 Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

Name Roche Products Limited

Address c/o Patents Department  
Broadwater Road  
Welwyn Garden City  
Herts

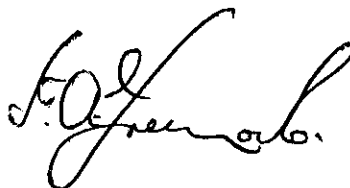
Postcode AL7 3AY

ADP number  
(if known)

**Signature**

Please sign here →

Signed



Date

08.03.95

(day month year)

**Reminder**

Have you attached:

one duplicate copy of this form?

two copies of the translation including any drawings (verified to the satisfaction of the Comptroller)?

any continuation sheets (if appropriate)?

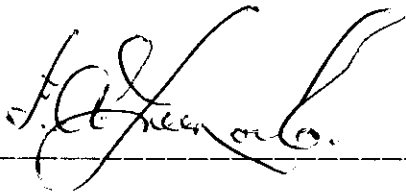
PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, IAN ANDREW GREENOCK of 18 Wynchlands Crescent, St. Albans, Hertfordshire declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying document is a true translation of the text on which the European Patent Office granted European Patent No. 0 449 049 in the name of F. Hoffmann-La Roche AG.

Signed this 8th day of March 1995



---

## Description

The present invention is concerned with novel chiral dopants for liquid crystals and their manufacture as well as liquid crystalline mixtures which contain such dopants and their use for optical and electro-optical purposes.

Liquid crystal materials for electro-optical indicating devices frequently contain one or more optically active additives for the induction of a chiral structure. For example, for use in indicating devices having a twisted nematic structure a nematic liquid is preferably doped with an optically active additive, e.g. in order to avoid a reversal of the twisting direction (reverse twist) in TN cells (twisted-nematic) or in order to achieve an adequate twisting in cells having a highly twisted nematic structure such as STN cells (super twisted-nematic), SBE cells (super birefringence effect) or OMI cells (optical mode interference). Further, cholesteric liquid crystals for phase-change cells can preferably consist of a nematic basic material and one or more optically active dopants and ferroelectric liquid crystals for indicating devices based on chiral tilted smectic phases can preferably consist of a material having a tilted smectic phase and one or more optically active dopants.

The electro-optical characteristics of liquid crystal indicating devices are temperature-dependent, which is especially troublesome in the case of multiplex operation. It is, however, known that this temperature dependence can be compensated at least partially by adding chiral dopants which induce a decreasing pitch with increasing temperature. Such an inverse temperature dependence has been found only for a few compounds. It can, however, also be achieved by using at least 2 chiral dopants which have a different relative temperature dependence and which induce a different twisting direction (DE-A-2827471). Of course, this usually requires a relatively high amount of chiral dopants.

Cholesteric liquid crystals reflect light essentially only in a wavelength range for which the wavelength is about the same as the helical pitch. The spectral width of this reflection light can be varied by suitable choice of the liquid crystal. The reflected light is completely circularly polarized. The direction of rotation of the reflected light depends on the direction of rotation of the cholesteric helical structure. The opposite circularly polarized light is transmitted unimpaired. These properties can be employed for the production of optical filters,



have the S-configuration in order to produce optical activity and a high twisting capacity.

R<sup>1</sup> can be branched-chain and optionally chiral. In general, however, straight-chain residues R<sup>1</sup> are preferred.

The term "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl" above embraces residues such as ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl and the like.

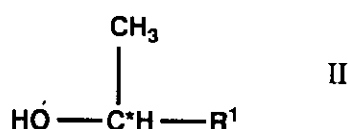
The term "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl" embraces residues such as vinyl, allyl, propenyl, butenyl, pentenyl, hexenyl, heptenyl, octenyl, nonenyl, decenyl and the like.

The term "C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxycarbonyl" embraces residues such as methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propyloxycarbonyl, butyloxycarbonyl, pentyloxycarbonyl, hexyloxycarbonyl, heptyloxycarbonyl, octyloxycarbonyl and the like.

The term "C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyloxycarbonyl" embraces residues such as vinyloxycarbonyl, allyloxycarbonyl, propenyloxycarbonyl, butenyloxycarbonyl, pentenyloxycarbonyl, hexenyloxycarbonyl, heptenyloxycarbonyl, octenyloxycarbonyl, 2,6-dimethyl-5-hepten-1-yloxycarbonyl and the like. 2E-Alkenyloxycarbonyl groups and alkenyloxycarbonyl groups having a terminal double bond are generally preferred.

Those compounds of formula I in which R<sup>1</sup> has a maximum of 7 carbon atoms are generally especially preferred.

The compounds of formula I can be manufactured in accordance with the invention by esterifying naphthalene-2,6-dicarboxylic acid or a suitable derivative of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid with an optically active compound of the general formula



wherein C\* and R<sup>1</sup> have the above significances.

The esterification can be effected in a manner known per se. Suitable derivatives of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid are, for example, the acid halides, e.g. naphthalene-2,6-dicarboxylic acid chloride. A preferred method comprises reacting a naphthalene-

2,6-dicarboxylic acid halide in an inert organic solvent (e.g. an aromatic or saturated, optionally chlorinated hydrocarbon such as benzene, toluene, hexane or carbon tetrachloride) in the presence of an acid-binding agent (e.g. pyridine).

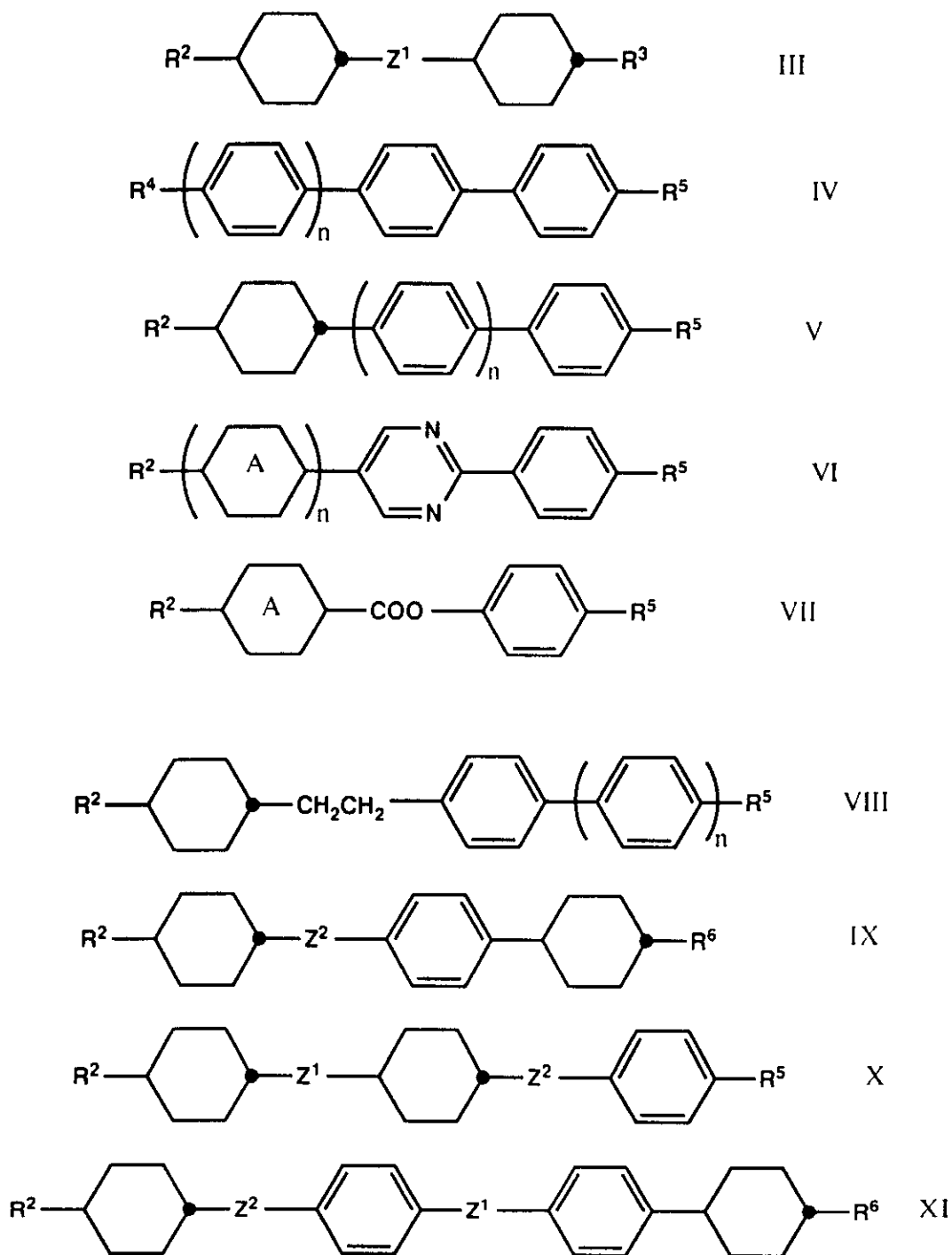
The starting materials are known or are analogues of known compounds.

The invention is also concerned with a liquid crystalline mixture containing a liquid crystalline carrier material and one or more optically active compounds of formula I. Suitable carrier materials are basically all liquid crystal materials which have a twistable liquid crystal phase with an adequate mesophase range. The compounds of formula I are especially suitable as chiral dopants for nematic or cholesteric carrier materials. The liquid crystalline carrier material can be a single compound or a mixture and preferably has a clearing point of at least about 60°C.

The content of chiral dopant of formula I is determined essentially by its twisting capacity and the desired pitch. The content of chiral dopant can therefore, depending on the application, vary in a wide range and can be, for example, about 0.1-30 wt.%. For indicating devices based on liquid crystals having a twisted nematic structure a pitch of about 3-40  $\mu\text{m}$  is usually required depending on the type of cell and thickness of cell and therefore a correspondingly smaller content is sufficient (mainly about 0.1-1 wt.%). On the other hand, for applications which are based on the reflection of visible light by cholesteric layers, pitches of less than 2  $\mu\text{m}$ , for example about 0.4-0.6  $\mu\text{m}$ , are required, which necessitates a correspondingly higher content of chiral dopant (mainly about 2-20 wt.%). The content of chiral dopant is mainly about 0.3-3 wt.% for cells having a highly twisted nematic structure.

Suitable liquid crystalline carrier materials are known in large numbers and are commercially available. As a rule, liquid crystalline mixtures containing 2 or more components are preferred as carrier materials. Basically, however, one liquid crystalline compound can be used as the carrier material when it has a sufficiently broad mesophase.

Compounds of the following general formulae are especially suitable as components for liquid crystalline carrier materials



wherein  $R^2$  and  $R^6$  each independently denote alkyl or alkenyl;  $R^3$  signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkoxymethyl or alkenyloxymethyl;  $Z^1$  represents a single covalent bond or  $-CH_2CH_2-$ ;  $n$  stands for the number 0 or 1;  $R^4$  denotes alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy;  $R^5$  signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; ring A represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; and  $Z^2$  denotes a single covalent bond,  $-COO-$  or  $-CH_2CH_2-$ .

Liquid crystalline mixtures which contain one or more optically active compounds of formula I and one or more compounds from the group of compounds of formulae III-XI are therefore especially preferred.

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> each preferably have a maximum of 12 carbon atoms, particularly a maximum of 7 carbon atoms. 1E-Alkenyl, 3E-alkenyl and 4Z-alkenyl are preferred alkenyl groups. 2E-Alkenyloxy and 3Z-alkenyloxy are preferred alkenyloxy groups.

The invention is illustrated in more detail by the following Examples. In connection with liquid crystal phases and phase transitions, C signifies a crystalline phase, N signifies a nematic phase, N\* signifies a cholesteric (chiral nematic) phase and I signifies the isotropic phase. The helical pitch is denoted by  $p$  and the wavelength of the selectively reflected, circularly polarized light is denoted by  $\lambda_{\max}$ . Optical antipodes have in each case "mirror image properties", i.e. the same melting point etc., but lead to an opposite helical direction of rotation and an opposite circular polarization of the reflected light.

#### Example 1

A mixture of 0.4 g of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid chloride, 0.5 g of butyl S(+)-lactate, 1 ml of absolute pyridine and 50 ml of absolute toluene was heated overnight under slight reflux and under a nitrogen atmosphere. Thereafter, the reaction mixture was washed in succession with 500 ml of water, 100 ml of dilute hydrochloric acid and again with 500 ml of water, dried over magnesium sulphate, filtered and subsequently concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel with toluene/ethyl acetate (vol. 4:1). Recrystallization from ethanol gave 0.4 g of bis-[(S)-1-(butyloxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenecarboxylate with m.p. (C-I) 81°C.

The naphthalene-2,6-dicarboxylic acid chloride used as the starting material was prepared as follows:

A mixture of 1 g of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid and 100 ml of toluene was treated with 2 ml of thionyl chloride under a nitrogen atmosphere and subsequently heated under slight reflux overnight. The reaction mixture was concentrated, then treated with 50 ml of absolute toluene and again concentrated. This procedure was repeated twice. Subsequently, the solid

residue was sublimed in a bulb tube. This gave 0.8 g of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid chloride.

The following compounds can be manufactured in an analogous manner:

- Bis-[(S)-1-(methoxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 120°C;
- bis-[(S)-1-(ethoxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 74°C;
- bis-[(S)-1-(propyloxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 121°C;
- bis-[(S)-1-(pentyloxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate;
- bis-[(S)-1-(hexyloxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate;
- bis-[(S)-1-(hexenylcarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 70°C;
- bis-[(R)-2-pentyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 76°C;
- bis-[(R)-2-hexyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 53°C;
- bis-[(R)-2-heptyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate;
- bis-[(R)-2-octyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate, m.p. (C-I) 4°C;
- bis-[(R)-2-nonyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate.

### Example 2

The following liquid crystal basic mixture BM-1 was used to measure the induced pitch and its temperature dependence in liquid crystal materials.

5.36 wt.% of	4'-ethyl-4-cyanobiphenyl,
3.18 wt.% of	4'-propyl-4-cyanobiphenyl,
6.08 wt.% of	4'-butyl-4-cyanobiphenyl,
6.53 wt.% of	4-(trans-4-propylcyclohexyl)benzotrile,
14.67 wt.% of	4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzotrile,
5.21 wt.% of	4-ethyl-1-(trans-4-propylcyclohexyl)benzene,
16.54 wt.% of	4-ethoxy-1-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]benzene,
5.60 wt.% of	4"-pentyl-4-cyano-p-terphenyl,
5.71 wt.% of	4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4-cyano-biphenyl,
15.95 wt.% of	1-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)benzene,

4.74 wt.% of 4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)biphenyl,  
 7.59 wt.% of 4-[2-(trans-4-butylcyclohexyl)ethyl]-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-1,1'-ethylene-dibenzene,  
 2.84 wt.% of trans-4-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)ethyl]-cyclohexanecarboxylic acid 4-cyanophenyl ester;  
 m.p. < -30°C, cl.p. (N-I) 90°C;  $\Delta\epsilon = 8.5$ ,  $\Delta n = 0.139$  and  $\eta = 22$  mPa•s measured at 22°C.

The twisting capacity of the optically active dopant and its temperature dependence is characterized by parameters A, B and C corresponding to the serial progression.

$$\frac{1}{pc} = A + BT_1 + CT^2$$

wherein p, c and  $T_1$  have the following significances:

$T_1$  =  $T - 22^\circ\text{C}$   
 T = temperature in °C  
 p = pitch in  $\mu\text{m}$  (a positive value signifies a clockwise helical structure and a negative value signifies an anticlockwise helical structure)  
 c = concentration of the optically active dopant in wt.%.

#### Mixture M-1

99 wt.% of BM-1,  
 1 wt.% of bis-[(S)-1-(butyloxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate;  
 cl.p. (N\*-I) 86.7°C; p (22°C) = -5.4  $\mu\text{m}$ ;  
 $A = -0.1863 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{wt.}\%^{-1}$ ,  
 $B = 3.605 \cdot 10^{-4} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{wt.}\%^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ,  
 $C = 2.838 \cdot 10^{-6} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{wt.}\%^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-2}$ .

#### Mixture M-2

99 wt.% of BM-1,  
 1 wt.% of bis-[(S)-1-(ethoxycarbonyl)ethyl] 2,6-naphthalenedicarboxylate;  
 cl.p.. (N\*-I) 90°C; p (22°C) = -4.7  $\mu\text{m}$ ;  
 $A = -0.2133 \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{wt.}\%^{-1}$ ,



wherein C\* denotes a chiral carbon atom and R<sup>1</sup> signifies C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alkoxycarbonyl or C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-alkenyloxycarbonyl.

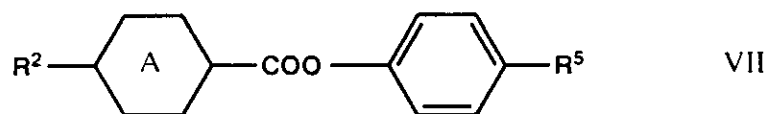
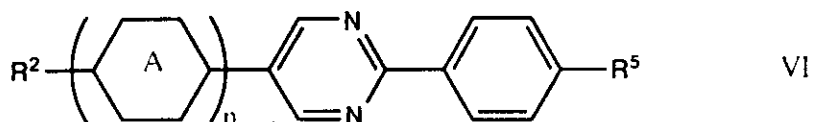
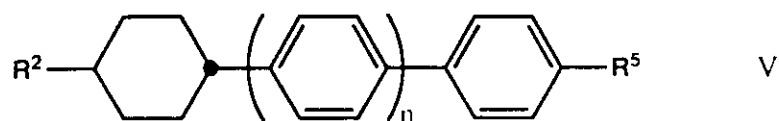
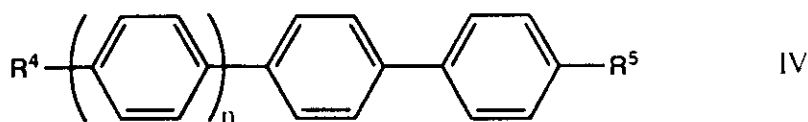
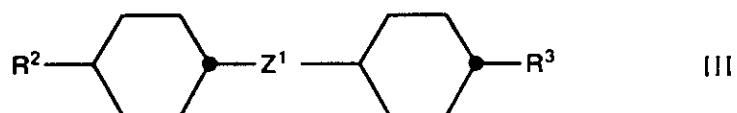
2. Compounds according to claim 1, characterized in that R<sup>1</sup> signifies a straight-chain residue.

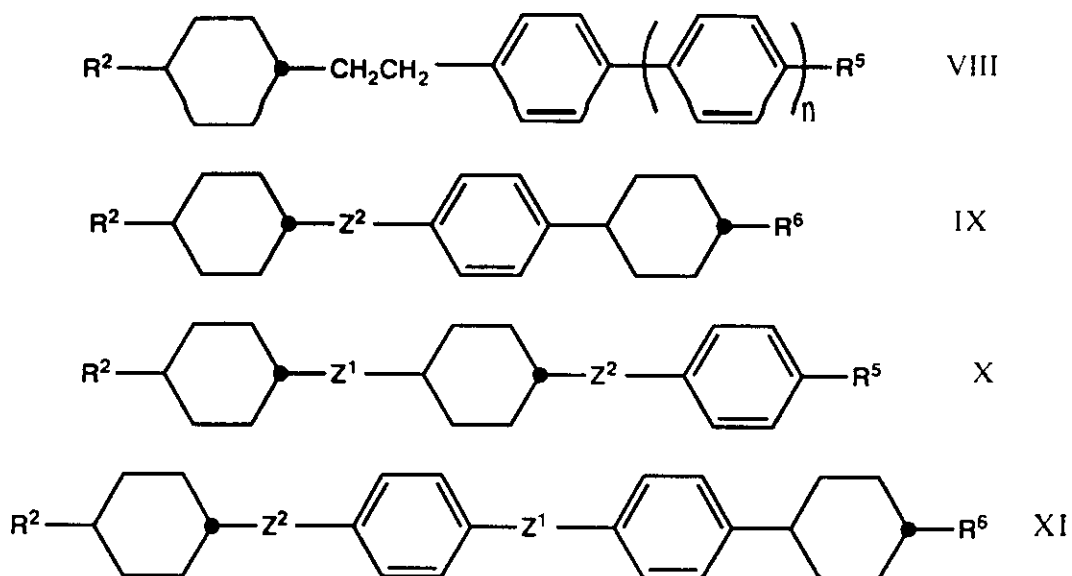
3. Compounds according to claim 1 or 2, characterized in that R<sup>1</sup> signifies a residue having a maximum of 7 carbon atoms.

4. A liquid crystalline mixture containing a liquid crystalline carrier material and one or more optically active compounds of formula I defined in claim 1.

5. A liquid crystalline mixture according to claim 4, characterized in that the content of optically active compounds of formula I is 0.1-30 wt.%.

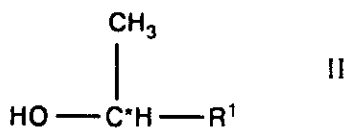
6. A liquid crystalline mixture according to claim 4 or 5, characterized in that it contains one or more optically active compounds of formula I and one or more compounds from the group of compounds of the general formulae





wherein  $R^2$  and  $R^6$  each independently denote alkyl or alkenyl;  $R^3$  signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkenyloxy, alkoxyethyl or alkenyloxyethyl;  $Z^1$  represents a single covalent bond or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ;  $n$  stands for the number 0 or 1;  $R^4$  denotes alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy;  $R^5$  signifies cyano, alkyl, alkoxy, alkenyl or alkenyloxy; ring A represents 1,4-phenylene or trans-1,4-cyclohexylene; and  $Z^2$  denotes a single covalent bond,  $-\text{COO}-$  or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ .

7. A process for the manufacture of the optically active naphthalene-2,6-dicarboxylic acid esters of formula I defined in claim 1, characterized by esterifying naphthalene-2,6-dicarboxylic acid or a suitable derivative of naphthalene-2,6-dicarboxylic acid with an optically active compound of the general formula



wherein  $\text{C}^*$  and  $\text{R}^1$  have the significances given in claim 1.

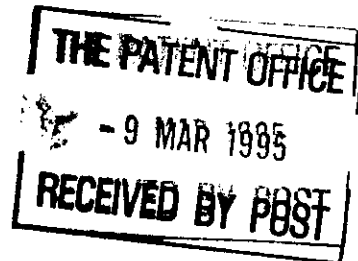
8. The use of liquid crystalline mixtures in accordance with claim 4 for optical or electro-optical purposes.



ROCHE PRODUCTS LIMITED

8th March 1995

The Patent Office  
Cardiff Road  
Newport  
Gwent NP9 1RH



Re: European Patent (UK) Nos. 0 449 049 and 0 475 254  
RAN 6220/76 and 6220/83

---

Dear Sir

We enclose herewith in duplicate Patent Form No. 54/77 and verified translations together with a Fee Sheet for £70.00.

Yours faithfully

Roche Products Limited

IAG/SD

Enc.

REGISTER ENTRY FOR EP0449049

European Application No EP91103983.2 filing date 15.03.1991

Application in German

Priority claimed:

27.03.1990 in Switzerland - doc: 100990

Designated States CH DE FR GB IT LI NL

Title NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID ESTERS.

Applicant/Proprietor

F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland  
[ADP No. 56779911001]

Inventor

DR. STEPHEN KELLY, Frankenstrasse 10, CH-4313 Möhlin, Switzerland  
[ADP No. 58826488001]

Classified to

C07C C09K G02F

Address for Service

ROCHE PRODUCTS LIMITED, Broadwater Road, WELWYN GARDEN CITY, Herts, AL7  
3AY, United Kingdom [ADP No. 00001404001]

EPO Representative

NORBERT A. COTTONG, Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255, CH-4002 Basel,  
Switzerland [ADP No. 50406289001]

Publication No EP0449049 dated 02.10.1991 and granted by EPO 28.12.1994.

Publication in German

Examination requested 15.03.1991

Patent Granted with effect from 28.12.1994 (Section 25(1)) with title  
NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID ESTERS. Translation filed 09.03.1995

---

18.12.1992 EPO: Search report published on 20.01.1993

Entry Type 25.11 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

\*\*\*\* END OF REGISTER ENTRY \*\*\*\*

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER EP0449049

PROPRIETOR(S)

F. HOFFMANN-LA ROCHE AG, Postfach 3255, CH-4002 Basel, Switzerland

DATE FILED 15.03.1991 /

DATE GRANTED 28.12.1994 /

DATE NEXT RENEWAL DUE 15.03.1997

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL 16.02.1996

YEAR OF LAST RENEWAL 06

STATUS PATENT IN FORCE

\*\*\*\* END OF REPORT \*\*\*\*