

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 140 755

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	140 755	(44)	26.03.80	Int. Cl. ³ 3 (51) C 09 K 3/34
(21)	AP C 09 K / 205 686	(22)	31.05.78	
(31)	6863/77 3868/78	(32)	03.06.77 11.04.78	(33) CH

-
- (71) siehe (73)
- (72) Boller, Arthur, Dr.; Germann, Alfred; Schadt, Martin, Dr.;
Scherrer, Hanspeter, Dr., CH
- (73) F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, CH
- (74) Internationales Patentbüro Berlin, 102 Berlin, Wallstraße 23/24
-

(54) Flüssigkristallmischungen

(57) Flüssigkristallmischung mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein nematogenes Material mit einem Klärpunkt oberhalb 60°, eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin R₁ und R₂ Wasserstoff oder geradkettiges Alkyl bedeuten, wobei zumindest einer der beiden Substituenten R₁ und R₂ von Wasserstoff verschieden ist und wobei die Anzahl Kohlenstoffatome von R₁ und R₂ zusammen höchstens 9 beträgt, und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Dotierungsmittel enthält. - Formel I -



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Flüssigkristallmischungen mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen werden angewandt in elektrooptischen Vorrichtungen, beispielsweise in Drehzellen, wie Drehzellendisplays in Uhren, Matrixdisplays zur Bildanzeige oder für rasche elektrooptische Verschlüsse.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Der in dieser Beschreibung verwendete Ausdruck "Flüssigkristall-Mischung" bezieht sich auf Mischungen, welche eine nematische Mesophase aufweisen. In ähnlicher Weise bezieht sich der Ausdruck "nematogen" auf Materialien, welche eine nematische Mesophase besitzen.

In einem elektrischen Feld orientieren sich flüssige Kristalle mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ wobei $\epsilon_{\parallel}$ die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und $\epsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) mit der Richtung

205686 - 2 -

ihrer größten Dielektrizitätskonstante, d. h. mit ihren Längsachsen, parallel zur Feldrichtung. Dieser Effekt wird u.a. in der von J.H. Heilmeyer und L.A. Zanoni [Applied Physics Letters 13, 91 (1968)] beschriebenen Wechselwirkung zwischen eingelagerten Molekülen und den flüssigkristallinen Molekülen (Guest-Host interaction) ausgenutzt. Eine weitere interessante Anwendung der dielektrischen Feldorientierung liegt in der von M. Schadt und W. Helfrich [Applied Physics Letters 18, (1971)] gefundenen Drehzelle sowie bei der in Molecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355 (1972) beschriebenen Kerrzelle vor.

Bei der oben erwähnten Drehzelle handelt es sich im wesentlichen um einen Kondensator mit lichtdurchlässigen Elektroden, dessen Dielektrikum von einem nematischen Medium mit $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ gebildet wird. Die Moleküllängsachsen des flüssigen Kristalles sind im feldfreien Zustand schraubenförmig zwischen den Kondensatorplatten angeordnet, wobei die Schraubenstruktur durch die vorgegebene Wandorientierung der Moleküle bestimmt ist. Nach dem Anlegen einer elektrischen Spannung an die Kondensatorplatten stellen sich die Moleküle mit ihren Längsachsen in Feldrichtung (d. h. senkrecht zur Plattenoberfläche) ein, wodurch linear polarisiertes Licht im Dielektrikum nicht mehr gedreht wird (der flüssige Kristall wird senkrecht zur Oberfläche der Platten einachsig). Dieser Effekt ist reversibel und kann dazu verwendet werden, die optische Transparenz des Kondensators elektrisch zu steuern.

205686 - 3 -

In einer derartigen Drehzelle ist es - unter anderem - wünschenswert, Verbindungen bzw. Mischungen zu benützen, welche eine niedrige Schwellen- und Betriebsspannung besitzen, was z.B. bei Verwendung eines Drehzellendisplays in Uhren wichtig ist.

Ein großer Nachteil für viele Anwendungen heute verwendeter Flüssigkristall-Mischungen besteht darin, daß sie zu hohe Betriebsspannungen in Drehzellendisplays aufweisen. Diese Eigenschaft verunmöglicht beispielsweise die direkte Ansteuerung von Armbanduhrendisplays durch eine einzige Monozelle. Eine weitere Folge hoher Betriebsspannungen sind die mit ihr verbundenen höheren Restströme, die im Display fließen, was wiederum einen höheren Leistungsverbrauch und damit eine kürzere Batterie-Lebensdauer zur Folge hat. Erhöhte Restströme wirken sich auch nachteilig auf die Lebensdauer von Displays aus, da sie elektrochemische Reaktionen, die an den Displayelektroden auftreten können, beschleunigen.

Eine weitere nachteilige Eigenschaft von Displays basierend auf einem Feldeffekt, wie z. B. die oben näher beschriebene Drehzelle, sind ihre relativ langen elektrooptischen Ansprechzeiten, die wesentlich darauf zurückzuführen sind, daß die heute verwendeten Flüssigkristall-Mischungen hohe Viskositäten aufweisen. Da die Viskosität einer Flüssigkeit mit sinkender Temperatur exponentiell ansteigt, kann dies beispielsweise dazu führen, daß die Ansprechzeiten von Armbanduhrendisplays bei niedrigen Temperaturen derart zunehmen, daß eine Sekundenanzeige verunmöglicht wird. Die hohen Viskositäten heutiger Flüssigkristall-Mischungen limitieren auch die

205686 - 4 -

Anwendbarkeit zum Anzeigen von rasch ändernden Informationen (z.B. bei Matrixdisplays zur Bildanzeige oder bei raschen elektrooptischen Verschlüssen).

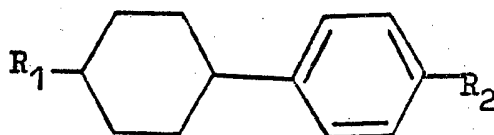
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Flüssigkristallmischungen mit niedriger Viskosität, niedriger Schwellen- und Betriebsspannung, niedriger Ansprechzeit und Hochhelligkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue nematogene Gemische zur Verfügung zu stellen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun festgestellt, daß die erwähnten Nachteile von Flüssigkristallmischungen wesentlich vermindert werden können, wenn die nematogenen Gemische, die in den Displays verwendet werden sollen, ein nematogenes Material mit einem Klärpunkt oberhalb 60° C, eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



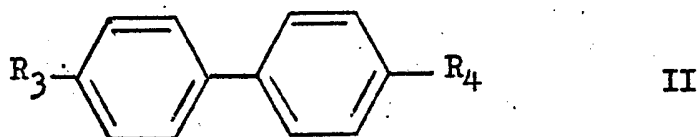
I

worin R₁ und R₂ Wasserstoff oder geradkettiges Alkyl bedeuten, wobei zumindest eines der beiden Symbole R₁ und R₂ von Wasserstoff verschieden ist und wobei die An-

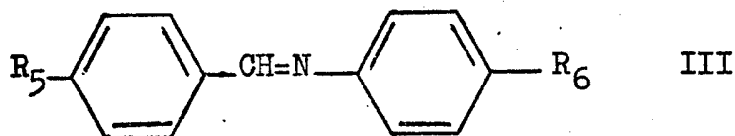
205686 - 5 -

zahl Kohlenstoffatome von R_1 und R_2 zusammen höchstens 9 beträgt,
und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Dotierungsmittel enthalten.

Als solche weitere Dotierungsmittel können verwendet werden eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R_3 und R_4 geradkettiges Alkyl mit insgesamt höchstens 14 Kohlenstoffatomen oder R_3 geradkettiges Alkyl und R_4 geradkettiges Alkoxy mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen darstellen,
und/oder eine Verbindung der allgemeinen Formel



In der erfindungsgemässen Flüssigkristallmischung ist mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten. Die Anzahl der Verbindungen der Formel I in der erfindungsgemässen Flüssigkristallmischung kann beispielsweise 2, 3 oder 4 betragen.

5 Die Menge der in der erfindungsgemässen Flüssigkristallmischung enthaltenen Verbindung bzw. Verbindungen der Formel I kann innerhalb verhältnismässig weiter Grenzen schwanken, beispielsweise zwischen etwa 1 und etwa 20 Gew.%, vorzugsweise zwischen etwa 5 und etwa 15 Gew.%.

10 Sofern die erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen ein weiteres Dotierungsmittel der allgemeinen Formeln II, III oder IV oder Gemische hiervon enthalten, enthalten sie diese zweckmässig in einer Menge bis zu etwa 40%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 7% bis etwa 30% und insbesondere in einer
15 Menge von etwa 10% bis etwa 25%. Falls Gemische eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs und einer oder mehrerer Verbindungen der Formeln II, III oder IV zugesetzt werden, erfolgt dies zweckmässig in einer Menge bis zu etwa 45%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 10 bis etwa 35% und ins-
20 besondere in einer Menge von etwa 10 bis 25%.

Die Verbindungen der obigen Formel II sind bekannt. Falls R_3 und R_4 beide geradkettiges Alkyl darstellen, beträgt die Gesamtkohlenstoffzahl, wie bereits erwähnt, höchstens 14. Bevorzugte Alkylgruppen sind solche mit 2 bis 5 Kohlenstoff-
25 atomen, wobei diejenigen Verbindungen worin R_3 Alkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen und R_4 Alkyl mit 4 oder 5 Kohlenstoffatomen darstellen, besonders bevorzugt sind.

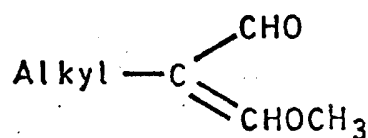
Falls R_3 geradkettiges Alkyl und R_4 geradkettiges Alkoxy darstellen, beträgt die Gesamtkohlenstoffzahl höchstens 8.
30 Bevorzugte Verbindungen sind in diesem Fall diejenigen, worin R_3 und R_4 je 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen.

Die Verbindungen der obigen Formel III sind ebenfalls bekannt und die Gesamtkohlenstoffzahl in den Resten R_5 und R_6 ist höchstens 6. Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, worin R_5 und R_6 Alkylgruppen mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei in einer besonders bevorzugten Verbindung R_5 Methyl und R_6 n-Butyl darstellt.

Wie bereits erwähnt, beträgt auch in den Verbindungen der Formel IV die Gesamtkohlenstoffzahl in den Resten R_7 und R_8 höchstens 6. Bevorzugte Alkylgruppen sind in diesem Fall solche mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei diejenige Verbindung, worin R_7 Aethyl und R_8 n-Butyl darstellen, besonders bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel IV können beispielsweise hergestellt werden aus p-Alkylbenzamidin-hydrobromid durch

- 15 a) Umsetzen mit dem aus 2-Alkylmalon-tetraacetal durch partielle saure Hydrolyse zugänglichen Enolätheraldehyd der Formel



unter basischen Bedingungen oder

- 20 b) Umsetzen mit 2-Alkylmalonester zum 2-[4'-Alkylphenyl]-4-alkyl-4,6-dihydroxypyrimidin, das mit POCl_3 in das entsprechende 2-[4'-Alkylphenyl]-4-alkyl-4,6-dichlorpyrimidin übergeführt und dann mit Palladium/Kohle und Wasserstoff reduziert wird.

- 25 Das als weiteres Dotierungsmittel gegebenenfalls vorhandene Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch muss aus Zweckmässigkeitsgründen einen hohen spezifischen Widerstand aufweisen,

nämlich von mindestens 10^7 Ohm.cm, vorzugsweise von mindestens 10^9 Ohm.cm. Weiterhin soll das Dipolmoment entlang der Moleküllängsachse weniger als 3,5 Debye betragen. Um das Verdampfen der Lösungsmittel bei hohen Temperaturen und/oder tiefen Drucken gering zu halten, sollten ausserdem die Siedepunkte der Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische sowie deren Verdampfungswärmen möglichst hoch sein; vorzugsweise werden Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische verwendet, deren Siedetemperatur bei Atmosphärendruck oberhalb 100°C liegen. Ferner sollten die Viskositäten der verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische niedriger sein als diejenigen der eingesetzten nematogenen Gemische, wenn gleichzeitig mit der Erniedrigung der Schwellen- und Betriebsspannung auch eine Viskositätserniedrigung der Flüssigkristall-Mischungen erreicht werden soll. Es ist selbstverständlich, dass das verwendete Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch im zu dotierenden nematogenen Gemisch löslich ist. Als Beispiele von Lösungsmitteln, welche die vorstehenden Kriterien erfüllen, können genannt werden: Alkane, die geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt 8-16 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Decan, Octan, 2-Methylnonan; Alkene, die geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt 8-16 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. trans Dec-5-en, trans Oct-4-en; Alkine, die geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt 8-16 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Dec-5-in; Alkylhalogenide, deren Alkylrest geradkettig ist oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweist und insgesamt 6-16 Kohlenstoffatome umfasst, z.B. 1-Bromhexan, 1-Bromdodecan, 1,6-Dichlorhexan; Dialkyläther, deren Alkylreste geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt je 4-8 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Diäthyläther, Dihexyläther, Dioctyläther, Propyl-heptyläther; Alkylaldehyde, deren Alkylrest geradkettig ist oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweist und insgesamt 6-16 Kohlenstoffatome umfasst, z.B. Caprinaldehyd, Capronaldehyd; Dialkylcarbonate, deren Alkylreste geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt je 2-7 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Diäthylcarbonat, Dibutylcarbonat; Alkancarbonsäurealkylester,

deren Alkylreste geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und zusammen 6-16 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Buttersäure-propylester, Buttersäure-pentylester, Capronsäure-octylester; Dialkylketone, deren Alkylreste geradkettig sind oder eine $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ Gruppe aufweisen und insgesamt je 2-7 Kohlenstoffatome umfassen, z.B. Diäthylketon, Dihexylketon, Methyl-octylketon; monosubstituierte oder disubstituierte, vorzugsweise paradisubstituierte Benzolderivate wie p-Xylol, 1-Phenylheptan, p-Octylbenzoesäuremethylester, p-Hexylbenzaldehyd und dgl.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkane, Alkylhalogenide, Dialkyläther, Dialkylcarbonate und Alkancarbonsäurealkylester gemäss obiger Definition sowie 1-Phenylheptan und p-Xylol, von denen die Dialkyläther und Alkancarbonsäurealkylester besonders bevorzugt sind. Als bevorzugteste Lösungsmittel sind Dibutyläther, Dihexyläther, Dioctyläther, Buttersäure-propylester und Buttersäure-pentylester zu nennen.

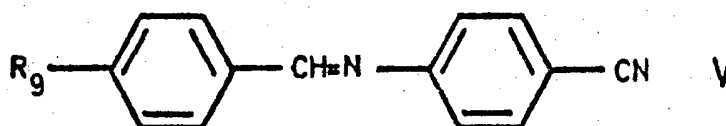
Die erfindungsgemässen Flüssigkristall-Mischungen enthalten zweckmässigerweise etwa 0,5 bis etwa 15% Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, vorzugsweise jedoch etwa 0,5 bis etwa 10%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt an Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch von etwa 3 bis etwa 8%.

Das verwendete nematogene Material besteht aus mindestens zwei Komponenten, wobei nicht alle als Komponenten verwendeten Verbindungen selbst eine nematische Mesophase aufzuweisen brauchen, d.h. das nematogene Gemisch kann auch nicht-nematogene Substanzen enthalten; lediglich das resultierende Gemisch muss nematogen sein. In ähnlicher Weise brauchen nicht alle als Komponenten verwendeten Verbindungen eine positive Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten zu besitzen. So können auch Verbindungen mit einer negativen Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten beigemischt werden, ja sogar das mit Lösungsmittel zu dotierende Gemisch kann eine negative Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten aufweisen; lediglich die erfindungsgemässe Flüssigkristall-Mischung muss eine positive Anisotropie

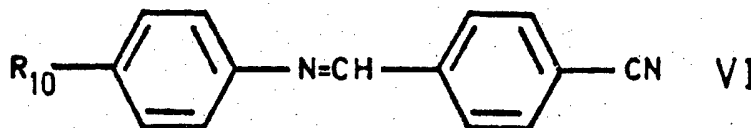
der Dielektrizitätskonstanten besitzen.

Es ist bekannt, dass sich durch Zugabe von Lösungsmitteln der Klärpunkt von nematogenen Mischungen erniedrigt, weshalb solche Flüssigkristall-Mischungen nur dann von besonderem Interesse sind, wenn die verwendeten nematogenen Gemische vor dem Dotieren hohe Klärpunkte aufweisen. Nematogene Gemische mit hohen Klärpunkten, vorzugsweise oberhalb von 60°C, herzustellen ist fachmännisch und braucht deshalb im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht näher erläutert zu werden.

Die erfindungsgemäss eingesetzten nematogenen Gemische enthalten vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel

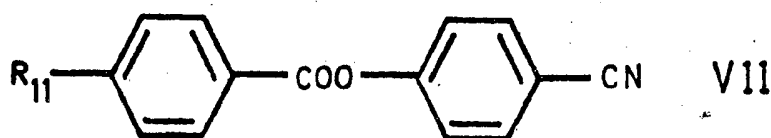


worin R_9 geradkettiges Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet, und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel

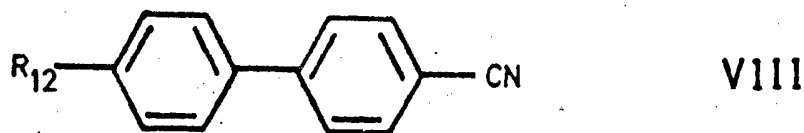


worin R_{10} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoff-

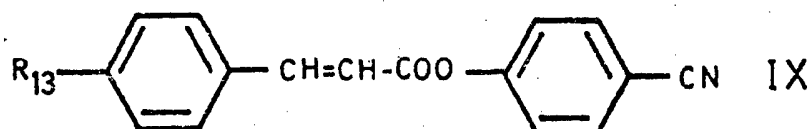
atomen bedeutet,
und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



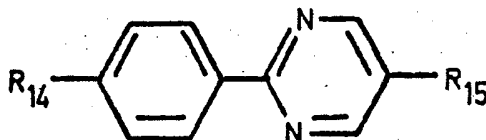
- 5 worin R_{11} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeuten,
10 und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



- 15 worin R_{12} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder trans-Zimtsäureester der allgemeinen Formel

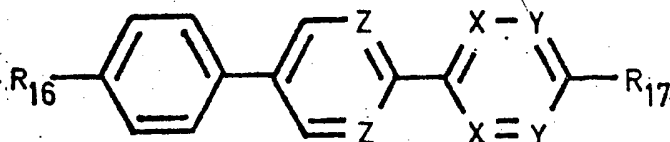


worin R_{13} geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



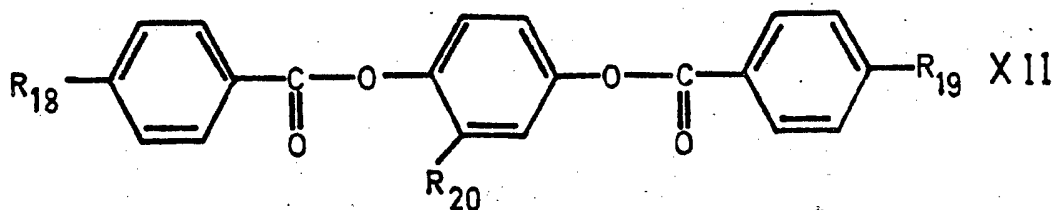
X

5 worin einer der Substituenten R_{14} und R_{15} Cyano und der andere geradkettiges Alkyl mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten,
10 und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



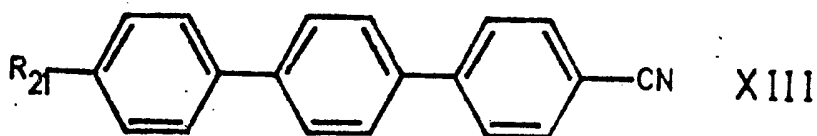
XI

15 worin einer der Substituenten R_{16} und R_{17} Wasserstoff, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und der andere Cyano bedeuten und eines der Symbole X, Y und Z ein Stickstoffatom und die beiden anderen eine CH-Gruppe darstellen,
20 und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel



5 worin R_{18} und R_{19} geradkettiges Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen und R_{20} Chlor, Brom oder Methyl bedeuten, und/oder Verbindungen der allgemeinen Formel

10



worin R_{21} geradkettiges Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Als Beispiele solcher Verbindungen können genannt werden:

15

2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-äthylphenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-propylphenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-pentylphenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-hexylphenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-heptylphenyl)-pyrimidin,
 20 2-(4-Methylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 2-(4-Aethylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 2-(4-n-Propylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,

2-(4-n-Butylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 2-(4-n-Pentylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 2-(4-n-Hexylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 2-(4-n-Heptylphenyl)-5-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Pentylloxybenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Hexylloxybenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Heptylloxybenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 p-n-Octylloxybenzoesäure-p'-cyanophenylester,
 5-n-Propyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Butyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Hexyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Octyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 5-n-Nonyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin,
 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl,
 4-n-Pentylloxy-4-cyanobiphenyl,
 4-Cyano-4"-n-pentyl-p-terphenyl,
 p-[(p-Aethylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Propylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Butylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Pentylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Hexylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-Isohexylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Heptylbenzyliden)amino] benzonitril,
 p-[(p-n-Octylbenzyliden)amino] benzonitril.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die folgenden Beispiele illustrieren erfindungsgemäße Flüssigkristallmischungen, welche auf jeweils einer der folgenden Grundmischungen GM 1, GM 2 bzw. GM 3 basieren; (in den Grundmischungen sind alle %-Angaben Mol %).

Grundmischung GM 1:

- 5 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl 47.3%
4'-n-Pentyloxy-4-cyanobiphenyl 26.7%
5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)pyrimidin 6.9%
2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin 11.4%
4-Cyano-4"-n-pentyl-p-terphenyl 7.7%

Grundmischung GM 2:

- 10 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl 42.4%
4'-n-Pentyloxy-4-cyanobiphenyl 24.1%
5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin 5.8%
5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin 10.6%
2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin 10.2%
4-Cyano-4"-n-pentyl-p-terphenyl 6.9%

Grundmischung GM 3:

- 15 p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester 10.4%
p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester 11.2%
p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester 14.5%
p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester 15.6%
20 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin 11.1%
5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin 21.4%
2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin 15.8%

Beispiel 1

Der Grundmischung GM 3 werden 15 Gew.-% 1-Methyl-4-(4n-butyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 34°C.

25

Beispiel 2

Der Grundmischung GM 3 werden 15 Gew.-% 1-n-Butyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 63°C.

Beispiel 3

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% 1-Methyl-4-(4n-butylcyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 66°C.

Beispiel 4

5 Der Grundmischung GM 1 werden 8 Gew.% 1-Methyl-4-(4n-butyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 63°C.

Beispiel 5

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% 1-n-Butyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 67°C.

10

Beispiel 6

Der Grundmischung GM 1 werden 5 Gew.% 1-n-Butyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 73°C.

Beispiel 7

15

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% 1-n-Butyl-4-cyclohexylbenzol und 8 Gew.% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl zugemischt. Klärpunkt 60°C.

Beispiel 8

Der Grundmischung GM 1 werden 5 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 74°C.

Beispiel 9

20

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexyl-benzol und 7 Gew.% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl zugemischt. Klärpunkt 61°C.

Beispiel 10

Der Grundmischung GM 2 werden 5 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol zugemischt. Klärpunkt 70°C.

Beispiel 11

- 5 Der Grundmischung GM 1 werden 8 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol zugemischt. Klärpunkt 65°C.

Beispiel 12

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% cis-1-Methyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 66°C.

10

Beispiel 13

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% trans-1-Methyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 74°C.

Beispiel 14

- 15 Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% cis-1-n-Propyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 67°C.

Beispiel 15

Der Grundmischung GM 3 werden 5 Gew.% trans-1-n-Propyl-4-(4-n propyl-cyclohexyl)-benzol zugemischt. Klärpunkt 75°C.

Beispiel 16

- 20 Der Grundmischung GM 3 werden 3 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol und 4% Dihexyläther zugemischt. Klärpunkt 60-65°C.

Beispiel 17

Der Grundmischung GM3 werden 6 Gew.% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl und 8 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 57-59°C.

Beispiel 18

Der Grundmischung GM3 werden 4 Gew.% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl und 9 Gew.% 1-n-Hexyl-4-cyclohexyl-benzol zugemischt. Klärpunkt 54-58°C.

205686 - 19 -

Die in den obigen Beispielen 1 bis 18 enthaltenen %-Angaben für die zugemischten Verbindungen beziehen sich jeweils auf das Gesamtgewicht der fertigen Flüssigkristallmischung.

Die nach den obigen Beispielen 1 bis 18 erhaltenen Flüssigkristallmischungen zeichnen sich, bei Verwendung in einer Drehzelle, durch niedrige Schwellen- und Betriebsspannung, niedere Anspruchszeiten, Hochhomigkeit und keine bzw. geringfügige Veränderung der Gesamtzusammensetzung (aufgrund der hohen Siedepunkte der Zusätze der Formel I) aus.

In den folgenden Beispielen A bis H wird die Herstellung von für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen besonders geeigneten Verbindungen der Formel I beschrieben:

Beispiel A

Ein Gemisch von 53,5 g 1-(p-Cyclohexyl-phenyl)-1-hexanon, 160 ml Aethanol, 198 ml Diäthylenglykol und 19,7 ml Hydrazinhydrat wird über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen, mit 25,5 g Kaliumhydroxid unter Rühren versetzt und unter gleichzeitigem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile im Verlaufe von 2 Stunden auf 200 bis 210° erhitzt und 1/2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird mit 300 ml Wasser verdünnt, mit Aether erschöpfend extrahiert, die organische Schicht mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Die erhaltenen 49,6 g rohen 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzols werden zur Reinigung im Drehkugelrohr bei 0,003 mm und 100° destilliert: 42,2 g farbloses Öl, nach Gaschromatogramm > 99 %ig. Das als Ausgangs-

produkt verwendete 1-(p-Cyclohexyl-phenyl)-1-hexanon kann folgendermassen hergestellt werden:

Ein Gemisch von 40,1 g Cyclohexylbenzol, 40,4 g Capronsäurechlorid und 310 ml Methylenchlorid wird unter Rühren im Verlaufe von 10 Minuten portionenweise mit 40,0 g wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt, 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, 2 Stunden unter Rückfluss gekocht und das Reaktionsgemisch nach dem Abkühlen auf ein Gemisch von 125 ml konzentrierter Salzsäure und 500 ml Eiswasser gegossen. Man extrahiert erschöpfend mit Methylenchlorid, wäscht die organische Phase mit 3 N Natronlauge und Wasser und entfernt nach dem Trocknen mit Natriumsulfat das Lösungsmittel im Vakuum. Die erhaltenen 65,0 g rohen 1-(p-Cyclohexyl-phenyl)-1-hexanons werden zur Reinigung im Drehkugelrohr bei 0,1 mm und 145-155° destilliert: 53,7 g farblose Kristalle, Smp. 40,0-40,9°.

Beispiel B

Eine Lösung von 35,5 g 1-(p-Cyclohexylphenyl)-1-butanon in 350 ml Feinsprit wird mit 4,0 g Palladium-Kohle-Katalysator (10% Palladium) bei 50-55° hydriert bis 2 Mole Wasserstoff aufgenommen sind und die Hydrierung zum Stillstand gekommen ist. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die rohen 33,6 g 1-n-Butyl-4-cyclohexyl-benzol werden in 200 ml n-Hexan gelöst und durch eine Säule von 300 g Kieselgel in n-Hexan filtriert. Mit Hexan eluiert man 31,8 g farbloses Öl, das zur weiteren Reinigung im Drehkugelrohr bei 0,01 mm und 90-100° destilliert wird: 30,3 g, nach Gaschromatogramm > 99% ig.

Das als Ausgangsprodukt verwendete 1-(p-Cyclohexyl-phenyl)-1-butanon kann nach Beispiel A durch Reaktion von Cyclohexylbenzol mit Buttersäurechlorid und Aluminiumchlorid in Methylenchlorid hergestellt werden: farblose Kristalle, Smp. 41,2-42,1°.

Beispiel C

2,340 g trans-1-Methyl-4-(1-hydroxy-4-n-butylcyclohexyl)benzol in 40 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,3 g Palladium-Kohle-Katalysator (5 % Palladium) hydriert, bis die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand kommt. Vom Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das rohe cis-1-Methyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol wird in n-Hexan gelöst und durch eine Säule von 90 g Kieselgel in n-Hexan filtriert. Mit Hexan eluiert man 2,132 g farbloses Oel, das zur weiteren Reinigung im Drehkugelhochdruckrohr bei 0,05 mm und 100-120° destilliert wird: 2,006 g, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

3,517 g cis-1-Methyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 60 ml Feinsprit werden wie oben mit 0,5 g Palladium-Kohle-Katalysator hydriert. Gleiche Aufarbeitung und Reinigung ergeben nach Destillation bei 0,05 mm und 100-120° 2,808 g trans-1-Methyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

Die als Ausgangsprodukte verwendeten trans- und cis-1-Methyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzole werden im Verhältnis 23:35 durch Grignardreaktion von p-Methyl-phenylmagnesiumbromid (aus 0,802 g Magnesiumspänen und 5,640 g 4-Bromtoluol in Aether) mit 4,620 g 4-n-Butyl-cyclohexanon in Aether nach J. Amer. Chem. Soc. 85, 3228 (1963) gewonnen und wie dort angegeben durch Chromatographie an Kieselgel getrennt.

Beispiel D

1,496 g trans-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 30 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,25 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe cis-1-Aethyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,05 mm und 140-150° erhält man 1,210 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

3,293 g cis-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 60 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,45 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe trans-1-Aethyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,05 mm und 140-150° erhält man 2,856 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

Die als Ausgangsprodukte verwendeten trans- und cis-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzole werden im Verhältnis 3:4 durch Grignardreaktion von p-Aethylphenylmagnesiumbromid (aus 0,802 g Magnesiumspänen und 6,718 g p-Aethyl-brombenzol in Aether) mit 4,620 g 4-n-Butyl-cyclohexanon in Aether nach den Angaben in Beispiel C gewonnen.

Beispiel E

1,344 g trans-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 30 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 6,0 g Aethanol-feuchtem Raney-Nickel bei Raumtemperatur hydriert bis die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff zum Stillstand kommt. Die Aufarbeitung wie in Beispiel C ergibt nach Destillation bei 0,05 mm und 140-150° 1,087 g farbloses öliges trans-1-Aethyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol, nach Gaschromatogramm > 97% ig.

1,563 g cis-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 40 ml Feinsprit werden wie oben mit 7,5 g Aethanol-feuchtem Raney-Nickel hydriert, aufgearbeitet und das rohe cis-1-Aethyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)benzol nach Beispiel C gereinigt. Nach Destillation bei 0,05 mm und 140-150° erhält man 1,286 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

Beispiel F

2,810 g trans-1-n-Propyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzol in 50 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,60 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe cis-1-n-Propyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,035 mm und

115-125° erhält man 2,263 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

5 2,913 g cis-1-n-Propyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzol in 50 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,62 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe trans-1-n-Propyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,035 mm und 120-130° erhält man 2,132 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

10 Die als Ausgangsprodukte verwendeten trans- und cis-1-n-Propyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzole werden im Verhältnis 28:29 durch Grignardreaktion von p-n-Propyl-phenylmagnesiumbromid (aus 0,802 g Magnesiumspänen und 7,227 g p-n-Propyl-brombenzol in Aether) mit 4,206 g 4-n-Propyl-cyclohexan
15 in Aether nach den Angaben in Beispiel C gewonnen.

Beispiel G

2,292 g trans-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzol in 45 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,52 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert,
20 aufgearbeitet und das rohe cis-1-Aethyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,08 mm und 120-135° erhält man 1,849 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

3,252 g cis-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzol in 60 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,73 g
25 Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe trans-1-Aethyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,02 mm und 120° erhält man 1,633 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

30 Die als Ausgangsprodukte verwendeten trans- und cis-1-Aethyl-4-(1-hydroxy-4-n-propyl-cyclohexyl)benzole werden im Verhältnis 11:16 durch Grignardreaktion von p-Aethyl-phenylmagnesiumbromid (aus 0,802 g Magnesiumspänen und 6,718 g p-Aethyl-brombenzol in Aether) mit 4,206 g 4-n-Propyl-cyclohexanon in Aether nach den Angaben in Beispiel C gewonnen.
35

Beispiel H

3,069 g trans-(1-Hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl) benzol in 60 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,73 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe cis-(4-n-Butyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,02 mm und 85-95° erhält man 2,351 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

3,203 g cis-(1-Hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzol in 60 ml Feinsprit werden bei Raumtemperatur mit 0,75 g Palladium-Kohle-Katalysator wie in Beispiel C hydriert, aufgearbeitet und das rohe trans-(4-n-Butyl-cyclohexyl)benzol gereinigt. Nach Destillation bei 0,02 mm und 85-95° erhält man 1,608 g farbloses Oel, nach Gaschromatogramm > 97 % ig.

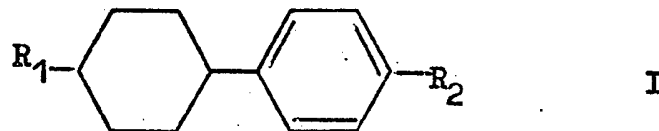
Die als Ausgangsprodukte verwendeten trans- und cis-(1-Hydroxy-4-n-butyl-cyclohexyl)benzole werden im Verhältnis 15:16 durch Grignardreaktion von Phenylmagnesiumbromid (aus 0,802 g Magnesiumspänen und 5,699 g Brombenzol in Aether) mit 4,628 g 4-n-Butyl-cyclohexanon in Aether nach den Angaben in Beispiel C gewonnen.

205686

- 25 -

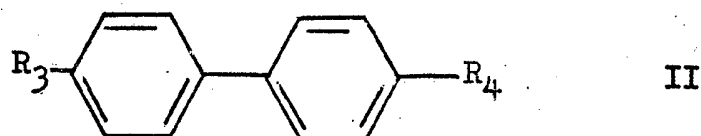
Erfindungsanspruch

1. Flüssigkristallmischung mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstante, gekennzeichnet dadurch, daß sie ein nematogenes Material mit einem Klärpunkt oberhalb 60° , eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_1 und R_2 Wasserstoff oder geradkettiges Alkyl bedeuten, wobei zumindest einer der beiden Substituenten R_1 und R_2 von Wasserstoff verschieden ist und wobei die Anzahl Kohlenstoffatome von R_1 und R_2 zusammen höchstens 9 beträgt, und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Dotierungsmittel enthält.

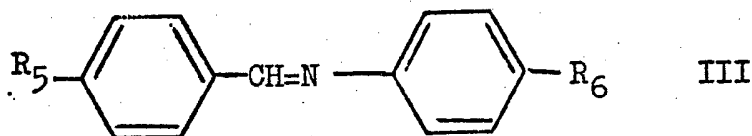
2. Flüssigkristallmischung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie als weitere Dotierungsmittel eine Verbindung der allgemeinen Formel



205686 - 26 -

worin R_3 und R_4 geradkettiges Alkyl mit insgesamt höchstens 14 Kohlenstoffatomen oder R_3 geradkettiges Alkyl und R_4 geradkettiges Alkoxy mit insgesamt höchstens 8 Kohlenstoffatomen darstellen,

und/oder eine Verbindung der allgemeinen Formel



worin R_5 und R_6 geradkettiges Alkyl mit insgesamt höchstens 6 Kohlenstoffatomen darstellen, und/oder eine Verbindung der allgemeinen Formel



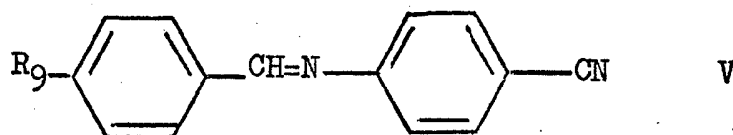
worin R_7 und R_8 die obige Bedeutung haben, und/oder ein organisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einem spezifischen Widerstand von mindestens 10^7 Ohm.cm enthält.

3. Flüssigkristallmischung nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie die Verbindung der Formel I in einer Menge von etwa 1 bis etwa

205686 - 27 -

20 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis etwa 15 Gew.-%, enthält.

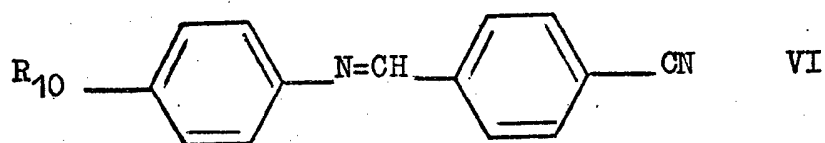
4. Flüssigkristallmischung nach Punkt 1, 2 oder 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Anzahl Kohlenstoffatome von R_1 und R_2 in der Verbindung der Formel I 2 bis 6 beträgt.
5. Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Verbindung der Formel I 1-n-Hexyl-4-cyclohexyl-benzol, 1-n-Butyl-4-cyclohexyl-benzol, 1-Methyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)-benzol, 1-Aethyl-4-(4-n-butyl-cyclohexyl)-benzol, 1-n-Propyl-(4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol oder 1-Aethyl-4-(4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol oder (4-n-Butyl-cyclohexyl)-benzol enthält.
6. Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß sie als nematogenes Material eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



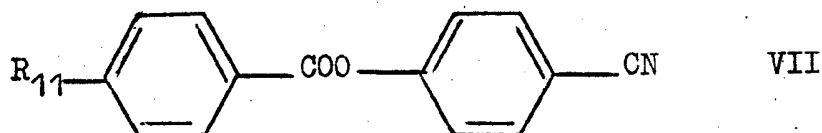
worin R_9 geradkettiges Alkyl mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder

205686 - 28 -

geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

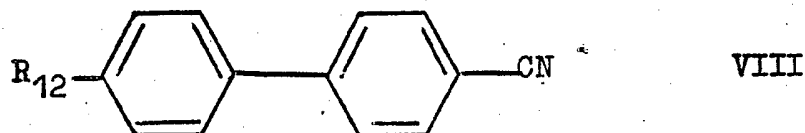


worin R_{10} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

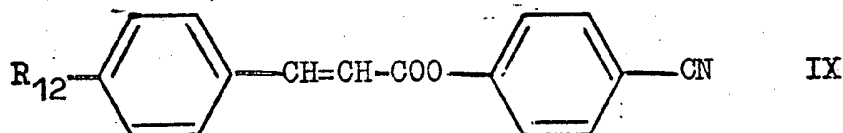


worin R_{11} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeuten,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

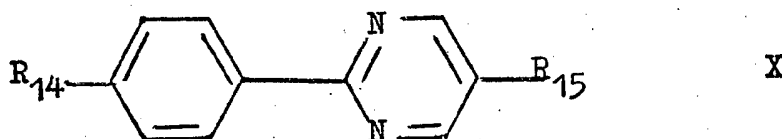
205686 - 29 -



worin R_{12} geradkettiges Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alaknoyloxy mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

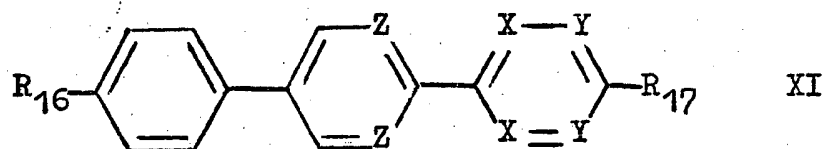


worin R_{13} geradkettiges Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

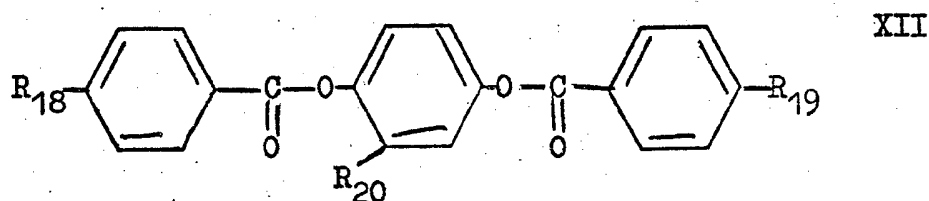


205686 - 30 -

worin einer der Substituenten R_{14} und R_{15} Cyano und der andere geradkettiges Alkyl mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel

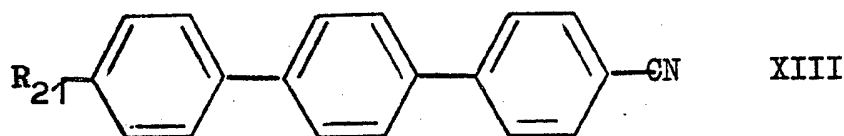


worin einer der Substituenten R_{16} und R_{17} Wasserstoff, geradkettiges Alkyl mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen und der andere Cyano bedeuten und eines der Symbole X, Y und Z ein Stickstoffatom und die beiden anderen eine CH-Gruppe darstellen,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



205686 - 31 -

worin R_{18} und R_{19} geradkettiges Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, geradkettiges Alkanoyloxy mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkylcarbonat mit 2 bis 11 Kohlenstoffatomen und R_{20} Chlor, Brom oder Methyl bedeuten,
und/oder eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R_{21} geradkettiges Alkyl mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,
enthält.

7. Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß sie p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, sowie 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol und 4-Methyl-4'-n-pentylbiphenyl enthält.

205686 - 32 -

8. Flüssigkristallmischung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß sie, 8,7 Gew.-% p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 9,84 Gew.-% p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 13,35 Gew.-% p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 15,02 gew.-% p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 8,35 Gew.-% 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 17,91 Gew.-% 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 15,8 Gew.-% 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, sowie 5 Gew.-% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol und 7 Gew.-% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl-enthält.
9. Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß sie 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl, 4'-n-Pentyloxy-4-cyanobiphenyl, 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, 4-Cyano-4''-n-pentyl-p-terphenyl sowie 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol enthält.
10. Flüssigkristallmischung nach Punkt 9, gekennzeichnet dadurch, daß sie 37,44 Gew.-% 4'-n-Pentyl-4-cyanobiphenyl, 22,65 Gew.-% 4'-n-Pentyloxy-4-cyanobiphenyl, 5,16 Gew.-% 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 10,49 Gew.-% 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 11,31 Gew.-% 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, 7,95 Gew.-% 4-Cyano-4''-n-pentyl-p-terphenyl, sowie 5 Gew.-% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol enthält.

205686 - 33 -

11. Flüssigkristallmischung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß sie 8,7 Gew.-% p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 9,84 Gew.-% p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 13,35 Gew.-% p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 15,02 Gew.-% p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 8,35 Gew.-% 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 17,91 Gew.-% 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 15,8 Gew.-% 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, sowie 8 Gew.-% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol und 6 Gew.-% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl enthält.
12. Flüssigkristallmischung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß sie 8,7 Gew.-% p-n-Butylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 9,84 Gew.-% p-n-Pentylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 13,35 Gew.-% p-n-Hexylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 15,02 Gew.-% p-n-Heptylbenzoesäure-p'-cyanophenylester, 8,35 Gew.-% 5-n-Pentyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 17,91 Gew.-% 5-n-Heptyl-2-(4-cyanophenyl)-pyrimidin, 15,8 Gew.-% 2-(4-Cyanophenyl)-5-(4-n-butylphenyl)-pyrimidin, sowie 9 Gew.-% 1-n-Hexyl-4-cyclohexylbenzol und 4 Gew.-% 4-Methyl-4'-n-pentyl-biphenyl enthält.
13. Verfahren zur Herstellung einer Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß man das nematogene Material mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel I

205686

- 34 -

und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Dotierungsmitteln vermischt.

14. Verwendung einer Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß sie für elektrooptische Zwecke eingesetzt wird.
15. Verwendung einer Flüssigkristallmischung nach einem der Punkte 1 bis 12, gekennzeichnet dadurch, daß sie in einer Drehzelle eingesetzt wird.
16. Elektrooptische Vorrichtung gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Flüssigkristallmischung gemäß einem der Punkte 1 bis 12 enthält.
17. Drehzelle gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Flüssigkristallmischung gemäß einem der Punkte 1 bis 12 enthält.