

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

**2 484 435**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 13448**

- 
- (54) Matière nématique à basse valeur d'anisotropie optique et procédé de préparation de ladite matière.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 09 K 3/34.
- (22) Date de dépôt..... 17 juin 1980.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 18-12-1981.
- 
- (71) Déposant : GREBENKIN Mikhail Fedorovich, résidant en URSS.
- (72) Inventeur de : Mikhail Fedorovich Grebenkin.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.
-

La présente invention concerne les cristaux liquides, et a notamment pour objet une matière nématische d'anisotropie diélectrique positive et de basse valeur d'anisotropie optique.

5 Les meilleures matières nématisques d'anisotropie diélectrique positive ( $\Delta \mathcal{E}$ ) sont jusqu'à présent les matières constituées par les p-cyanobiphényles substitués ou par un mélange de p-cyanobiphényles et de p-cyanoterphényle (brevet français n° 2207758, cl.  
 10 C 09 k 3/34, délivré le 21.06.74). Un certain nombre de ces matières sont produites par la société BDH (Grande Bretagne) sous les marques commerciales E 3, E8, etc. Les matières indiquées présentent un large intervalle de température d'existence de mésophase nématische et une  
 15 valeur moyenne d'anisotropie diélectrique positive. Ainsi, par exemple, la matière E8 passe à l'état nématiche à la température ( $T_{C-N}$ ) de - 12°C, et à l'état isotropique, à la température ( $T_{N-I}$ ) de 70,5°C, et possède une valeur  $\Delta \mathcal{E}$  égale à + 13. Cependant, ces matières nématisques connues présentent une valeur d'anisotropie optique ( $\Delta n$ )  
 20 insuffisamment basse, notamment  $\Delta n \sim 0,2$ .

Pour diminuer la valeur  $\Delta n$  des matières, on a proposé d'utiliser des cyanobiphényles et les terphényles partiellement hydrogénés, les dérivés de phényl-trans-cyclohexane et le biphenyl-trans-cyclohexane, respectivement (Angew. Chemie, Bd.89, N 2, publié en janvier 1977 (Verlag Cheme, GMBH Weinheim/Bergstr); R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krausse, L. Pohl, "Substituierte Phenylcyclohexane - eine neue Klasse flüssigkristalliner Verbindungen", s.103).

30 Chacune des substances citées possède une anisotropie diélectrique positive et une valeur d'anisotropie optique abaissée. Ainsi, par exemple, la Société Merck (République Fédérale d'Allemagne) produit une matière constituée par les composés indiqués sous le nom commercial "Nematic Phase 1132 TNC", qui a les caractéristiques suivantes :  
 35  $T_{K-N} = -6^\circ$ ,  $T_{N-I} = 70^\circ\text{C}$ ,  $\Delta \mathcal{E} = + 10,3$ ,  $\Delta n = + 0,14$ .

Ladite matière a également une valeur  $\Delta n$  insuffisamment basse, la variation de la valeur  $\Delta n$  en fonction de la composition est pratiquement impossible. On obtient cette matière par mélange de composants dont chacun confère à la matière les deux propriétés : l'anisotropie diélectrique et l'anisotropie optique. On chauffe le mélange obtenu sous agitation jusqu'au passage du mélange à l'état liquide isotrope, après quoi on le refroidit jusqu'à la température ambiante.

Le but de la présente invention était donc de créer une matière nématique possédant une valeur d'anisotropie optique abaissée.

Ce but a été atteint par la création d'une matière nématique qui, suivant l'invention, renferme au moins une substance (A), assurant l'anisotropie diélectrique positive de la matière, et une substance (B), assurant une valeur d'anisotropie optique abaissée de la matière, la teneur en substance (A) étant de 4,9 à 30,0% en poids, et celle en substance (B), de 70,0 à 95,1% en poids.

A titre de substance B, la matière contient des acides 4-alcoyl-n-transcyclohexanecarboxylique, par exemple l'acide 4-hexyl-n-transcyclohexanecarboxylique et l'acide 4-butyl-n-transcyclohexanecarboxylique.

Grace à l'invention, la matière nématique possède une valeur d'anisotropie optique plus basse ( $\Delta n = 0,04 \div 0,10$ ), ce qui permet d'améliorer les caractéristiques techniques des appareils à cristaux liquides et de simplifier la technologie de leur fabrication. Ainsi, la diminution de la valeur  $\Delta n$  permet d'augmenter l'angle visible des indicateurs nématiques à effet "twist" fonctionnant en régime de multiplaxage.

Dans les indicateurs polychromes projectifs, la diminution de valeur  $\Delta n$  permet d'accroître l'épaisseur de la couche nématitique jusqu'aux valeurs technologiquement acceptables et de modérer les exigences concernant l'homogénéité de l'épaisseur indiquée d'après la surface indicateur. Ce dernier assure l'obtention des peintures

homogènes pures et rend la commande de l'indicateur plus simple.

L'utilisation de deux composants A et B , dont chacun confère individuellement à la matière nématique une propriété déterminée, à savoir : la substance A, une anisotropie positive  $\Delta \epsilon$  , et la substance B, une valeur  $\Delta n$  plus basse, permet de créer une matière présentant la basse valeur désirée de  $\Delta n$ , tandis que les matières connues, contenant les substances réunissant simultanément en elles la valeur déterminée de l'anisotropie positive  $\Delta \epsilon$  et  $\Delta n$ , ne peuvent pas avoir une valeur  $\Delta n$  inférieure à 0,14 et il est impossible de varier la valeur  $\Delta n$  dans un intervalle de 0,04 à 0,14.

Une variante de la matière est une matière nématique qui, à titre de substance assurant l'anisotropie diélectrique positive, renferme un ou deux éthers p-cyanophényliques de formule générale (I) :

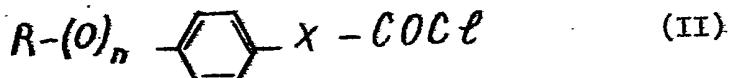


dans laquelle R désigne un alcoyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; n est égal à 0 ou 1; X est une liaison simple ou -CH=CH-; A représente un atome d'hydrogène, et B, un atome de Cl, ou bien A est un atome de Cl, et B, un atome d'hydrogène.

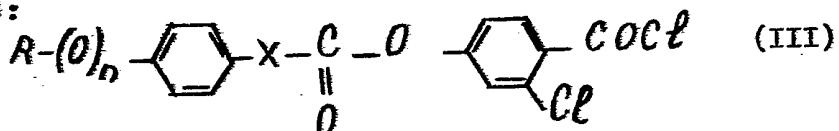
25 La présence de ces substances permet d'atteindre une valeur  $\Delta \epsilon$  plus élevée de la matière.

30 Les substances de formule générale I sont des produits nouveaux. Si, dans ces produits, R désigne un alcoyle en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>, n est égal à 1, X est une liaison simple, A désigne un atome de Cl, et B, un atome d'hydrogène, on les obtient par alcoylation de l'acide 2-chloro-4-oxybenzoïque avec un alcoyle halogéné au sein d'un alcool aliphatique inférieur en présence d'alcali caustique, par transformation de l'acide 2-chloro-4-alcoxybenzoïque formé sous l'action du chlorure de thionyle en chlorure d'acide, et par interaction de ce

dernier avec le nitrile p-oxybenzoïque au sein de pyridine à une température de 20 à 25°C. Les substances de formule I, dans laquelle R désigne un alcoyle en C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; n est égal à 0 ou 1; X est une liaison simple ou -CH=CH-; A désigne un atome d'hydrogène, et B, de C<sub>1</sub>, sont préparées par interaction de chlorure d'acide benzoïque ou cinnamique de formule générale (II):



10 dans laquelle R désigne un alcoyle en C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>; n est égal à 0 ou 1; X est une liaison simple ou -CH=CH-; avec l'acide 2-chloro-4-oxybenzoïque au sein de pyridine à une température de 20 à 25°C, par transformation de l'acide formé en chlorure d'acide de formule générale (III):



20 dans laquelle R, n et X ont les significations précédemment définies pour les composés de formule générale II, sous l'action de chlorure de thionyle au sein de dioxanne, en présence de diméthylformamide; on soumet le chlorure d'acide de formule (III) à une interaction avec l'ammoniaque et on déshydrate l'amide ainsi formé en faisant agir le chlorure de thionyle ou le pentoxyde de phosphore au sein de diméthylformamide.

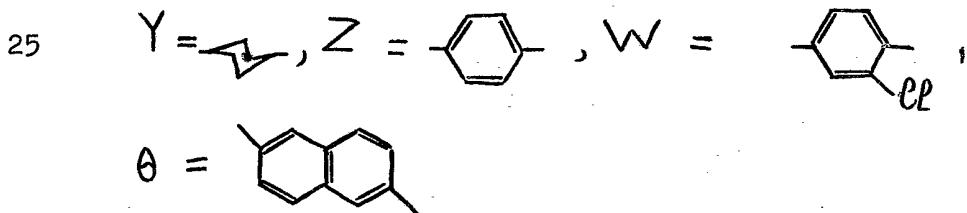
25 L'invention vise également un procédé de préparation d'une matière nématique à valeur d'anisotropie optique basse, consistant en un brassage des composants avec chauffage ultérieur du mélange obtenu, sous agitation jusqu'à son passage à l'état liquide isotrope, et avec refroidissement jusqu'à la température ambiante, caractérisé en ce que l'un des composants est une substance A assurant seulement l'anisotropie diélectrique positive, et l'autre composant est une substance B, assurant seulement une valeur plus basse d'anisotropie optique de la matière, la quantité de substance A étant de 4,9 à

30,0% en poids et la quantité de substance B, de 70,0 à 95,1% en poids.

La meilleure variante de réalisation de l'invention est une matière nématique qui contient (% en poids : 39,19 d'acide 4-n-butyl transcyclohexanecarboxylique, 45,08 d'acide 4-n-hexyl transcyclohexanecarboxylique et 15,73 d'éther 3-chloro-4-cyanophénylique de l'acide 4-n-heptyl-4-benzoïque. On obtient la matière par brassage des composants avec chauffage ultérieur du mélange obtenu sous agitation jusqu'à la température de 80° et avec refroidissement du mélange jusqu'à la température ambiante. La matière obtenue présente les caractéristiques suivantes :  $T_{C-N} = 4^\circ$ ,  $T_{N-I} = 79^\circ$ ,  $\Delta \epsilon = 3,3$  (à 25°C),  $\Delta n = 0,07$  (à 25°C).

Cette matière se présente sous forme d'un liquide blanc trouble à l'état nématique ou d'un liquide transparent incolore à l'état isotrope et est stable au stockage et lors de l'exploitation dans les cellules électro-optiques. Dans le tableau 1 ci-dessous, sont donnés des exemples illustrant l'invention, ainsi que les compositions des matières et leurs propriétés.

Les abréviations conventionnelles suivantes sont adoptées dans les formules des composants cités dans les exemples :



## Composition des matières et leurs propriétés

Tableau 1.

N° d'exemple	Composition	% en poids	à 25°C	
			$\Delta \epsilon$	$\Delta n$
1	2		3	4
1	$C_4H_9 - Y - COOH$	41,76		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	48,05	1,8	0,05
	$C_6H_{13} - Z - Z-CN$	10,19		
2	$C_4H_9 - Y - COOH$	34,88		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	40,14	4,1	0,08
	$C_5H_{11} - Z - Z - CN$	24,98		
3	$C_4H_9 - Y - COOH$	39,79		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	45,77	3,6	0,06
	$C_5H_{11} - Z - Z - CN$	14,44		
4	$C_4H_9 - Y - COOH$	40,77		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	46,91	2,4	0,06
	$C_6H_{13} - Z - COO-Z-CN$	12,32		
5	$C_4H_9 - Y - COOH$	38,83		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	44,68	3,2	0,07
	$C_7H_{15} - Z - COO-Z-CN$	16,49		
6	$C_4H_9 - Y - COOH$	37,53		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	43,17	4,0	0,08
	$C_7H_{15} - Z-COO-Z-CN$	19,30		
7	$C_4H_9 - Y - COOH$	44,06		
	$C_6H_{13} - Y - COOH$	50,70	1,4	0,04

1	2	3	4
7	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -Z-COO-W-COO-Z-CN 5,24		
8	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - Y - COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - Y - COOH      C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - Z - CN	37,13 42,71 20,16	2,2 0,07
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - Y - COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - Y - COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COO-O - CN	36,91 42,46 20,63	2,2 0,08
10	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - Y - COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> CONH-Z-CN	41,85 48,15 10,0	3,4 0,06
11	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Y-COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Z-COO-W-CN	44,2 50,9 4,9	1,1 0,04
12	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Y-COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>2</sub> H <sub>15</sub> O-W-COO-Z-CN	44,2 50,9 4,9	1,0 0,04
13	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Y-COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -Z-COO-W-CN	43,2 49,8 7,0	1,5 0,05
14	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Y-COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -Z-COO-W-CN	32,55 37,45 30,0	8,7 0,10
15	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -Y-COOH      C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Y-COOH      C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -Z-COO-W-CN      C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -Z-COO-W-CN	32,55 37,45 14,20 15,10	9,1 0,10

Comme le montre le tableau 1, les compositions de la matière nématique présentent une valeur d'anisotropie optique inférieure à celle des matières connues, ladite valeur pouvant varier (selon la composition) dans un intervalle de valeur  $\Delta \epsilon = 0,04 - 0,10$ .

La préparation de nouveaux composés de formule générale I est illustrée par les exemples 16-22 décrits ci-dessous à titre non limitatif.

#### Exemple 16.

#### Préparation d'ester 3-chloro-4-cyanophénylique d'acide toluïque

Dans un ballon à trois cols, muni d'un agitateur et d'une ampoule compte-gouttes, on place 8,6 g

d'acide 2-chloro-4-oxybenzoïque et 50 ml de pyridine.

A la solution obtenue on ajoute sous agitation et refroidissement 7,72 g de chlorure d'acide toluïque et on laisse reposer une nuit. On verse ensuite la masse réactionnelle dans de l'eau acidulée glaciale. On sépare par filtration le précipité formé et on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre. On sèche le précipité à l'air. On cristallise dans le benzène (température de fusion  $F = 152 - 210^\circ\text{C}$ ), puis dans l'alcool ( $F = 185 - 213^\circ\text{C}$ ), on obtient 4,13 g d'acide 2-chloro-4-toluyloxybenzoïque. Après évaporation, on obtient additionnellement 4,42 g de produit à partir du filtrat benzénique. Le rendement total est de 8,55 g (58,92%).

Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux, on charge 1,73 g d'acide 2-chloro-4-toluyloxybenzoïque, 10 ml de dioxane, 2,4 ml de chlorure de thionyle et 1 goutte de diméthylformamide sec. On observe pendant le chauffage un dégagement énergique d'hydrogène chloré. On fait bouillir le mélange réactionnel pendant 2 heures, puis on refroidit jusqu'à la température ambiante.

Dans un ballon à trois cols, muni d'un agitateur, d'un thermomètre et un réfrigérant à reflux, on place

20 ml d'une solution aqueuse à 25% d'ammoniac et  
 10 g de glace. On ajoute goutte à goutte, sous  
 refroidissement extérieur avec le mélange de glace et  
 d'eau et sous agitation vigoureuse, la solution de  
 5 chlorure d'acide 2-chloro-4-toluyloxybenzoïque obtenue,  
 pendant 30 minutes. On agite pendant encore 30 minutes  
 le précipité d'amide blanc. Puis on filtre le précipité,  
 on lave à l'eau jusqu'à réaction neutre (indicateur : papier  
 universel) et on sèche à l'air. On obtient 1,4 g  
 10 (81,4%) d'amide d'acide 2-chloro(4-toluyloxybenzoïque  
 qu'on recristallise dans l'éthanol ( $F = 191-197^\circ\text{C}$ ).

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur,  
 d'un thermomètre et d'un réfrigérant à reflux, on charge  
 0,2 g d'amide obtenu, 0,21 g de pentoxyde de phosphore  
 15 ou de chlorure de thionyle et 1,7 ml de diméthylformamide  
 sec. On chauffe le mélange sous agitation jusqu'à la tem-  
 pérature de  $100^\circ\text{C}$  et on maintient à cette température  
 pendant une heure. On refroidit jusqu'à  $20^\circ\text{C}$  et on verse  
 dans l'eau. On extrait la solution aqueuse avec du  
 20 chloroforme. On lave les extraits à l'eau et on  
 sèche au-dessus de  $\text{CaCe}_2$ . On chasse une partie du  
 chloroforme et on fait passer le résidu à travers du  
 gel de silice.

On extrait par distillation l'éluat et on cristal-  
 25 lise le résidu dans l'hexane. On obtient 0,1 g (53,3%)  
 de produit visé ( $F = 130,5 - 131^\circ\text{C}$ ). Les résultats des  
 analyses et l'anisotropie diélectrique conventionnelle  
 de cette substance et de celles obtenues dans les  
 exemples 17, 18, 19, 20 sont résumés dans le tableau  
 30 2 donné plus bas.

Exemple 17.

Préparation d'ester 2-chloro-4-cyanophénylique  
d'acide 4-amylbenzoïque

35 On obtient le produit visé de manière analogue à  
 celle décrite dans l'exemple 1, à partir de composés  
 de départ appropriés. Le rendement en acide 2-chloro-4-

(p-amylbenzoyloxy)-benzoïque est de 28,4%, F = 115-184°C (dans l'éther de pétrole).

Le rendement en amide d'acide 2-chloro-4-(p-n-amylbenzoyloxy)-benzoïque constitue 74,6%, F = 172-177°C (dans l'alcool).

Le rendement en produit visé est de 44,9%, F = 34-35°C (dans l'hexane).

Exemple 18.

Ester 2-chloro-4-cyanophénylique d'acide p-n-heptylbenzoïque

On obtient le produit visé de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 1 à partir de composés de départ appropriés. Le rendement en acide 2-chloro-4-(p-n-heptylbenzoyloxy)-benzoïque constitue 26,5%, F = 98-105°C, F = 167°C (dans l'hexane).

Le rendement en amide d'acide 2-chloro-4-(p-n-heptylbenzoyloxy)-benzoïque constitue 73,4%, F = 158 - 161°C (dans l'éthanol).

Le rendement en produit visé est de 45%, F = 25-28°C (dans l'hexane).

Exemple 19.

Ester 2-chloro-4-cyanophénylique d'acide p-n-heptyloxybenzoïque

On obtient le produit visé de manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à partir de composés de départ appropriés. Le rendement en acide 2-chloro-4-(p-n-heptyloxybenzoyloxy)-benzoïque constitue 80,1%, F = 84 - 110-157°C, T<sub>C-S</sub> 84°C, T<sub>S-N</sub> 110°C, T<sub>N-I</sub> 157°C (dans l'exane). Après cristallisation, le rendement constitue 27%. Le rendement en amide d'acide 2-chloro-4-(p-n-heptyloxybenzoyloxy)-benzoïque constitue 80,2%, F = 170,5 - 173°C (dans l'alcool). Après cristallisation, le rendement constitue 62,2%. Le rendement en produit visé est de 55,9%, F = 55,5 - 57°C (dans l'hexane).

Exemple 20.Ester 2-chloro-4-cyanophénylique d'acide  
p-n-heptylcinnamique

5        On obtient le produit visé de manière analogue à celle décrite dans l'exemple 1, à partir de composés de départ appropriés. Le rendement en acide 2-chloro-4-(p-n-heptylcinnamoyloxy)-benzoïque constitue 89,7%,  
10       $T_{C-S}$  115°C,  $T_{S-N}$  137°C,  $T_{N-I}$  187°C (à partir d'un mélange d'hexane et d'éthanol). Après cristallisation le rendement constitue 27,5%. Le rendement en amide d'acide 2-chloro-4-(p-n-heptylcinnamoyloxy)-benzoïque est de 90%. Après recristallisation dans l'éthanol, le rendement constitue 68%, F = 160-161,5% (dans  
15      l'éthanol). Le rendement en produit visé est de 21,7%, F = 39,5-41,5°C dans l'hexanne).

Tableau 2

Anisotropie diélectrique conventionnelle des dérivés d'éthers p-cyanophéniliques d'acides benzoïques et cinnamiques de formule générale (I) dans lesquels A=H; B=Cl.

N <sup>o</sup> d'ordre	R	n	X	Trouvé, %			Formule brute			Calculé, %			$\Delta \cdot \epsilon^*$
				C	H	N	C	H	N	C	H	N	
1	CH <sub>3</sub>	0	liaison simple	66,5	3,6	5,4	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>		66,3	3,7	5,2	+ 37,0
2	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0	"-	69,4	5,5	4,4	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub>	CO <sub>2</sub>		69,6	5,5	4,3	+ 36,5
3	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	0	"-	70,5	6,1	3,8	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	CO <sub>2</sub>		70,9	5,2	3,9	+ 35,0
4	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	1	"-	67,9	5,9	4,0	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	CO <sub>3</sub>		67,8	5,7	3,8	+ 35,0
5	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	0	-CH=CH-	70,9	6,1	3,1	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub>	CO <sub>2</sub>		70,5	6,8	3,9	+ 35,0

\*) Les nouveaux composés ne forment pas un état nématisque, et par conséquent, ne possèdent pas d'anisotropie diélectrique. Toutefois, leur introduction dans la matrice nématische à  $\Delta \cdot \epsilon = 0$  conduit à une augmentation de l'anisotropie diélectrique de cette dernière. A partir de la valeur de l'augmentation de  $\Delta \cdot \epsilon$  de la matrice nématische et de la quantité d'additif introduite et en utilisant la règle d'additivité de  $\Delta \cdot \epsilon$  du mélange, on a calculé l'anisotropie diélectrique conventionnelle des nouveaux composés.

Exemple 21Ester p-cyanophénylique d'acide ortho-chloro-para-n-butoxybenzoïque

On dissout 9 g de soude caustique dans 200 ml d'éthanol. On ajoute à la solution obtenue 17,25 g d'acide 5 2-chloro-4-oxybenzoïque et 18,4 g d'iodure de butyle.

On fait bouillir la solution obtenue sous agitation pendant 5 heures, on refroidit, on verse dans 200 ml d'eau, et on acidule jusqu'à un pH égal à 1 avec de 10 l'acide chlorhydrique. On sépare par filtration le précipité, on lave à l'eau et on sèche. On obtient 16,4 g d'acide ortho-chloropara-n-butoxybenzoïque, qu'on recristallise dans l'hexane. Le rendement en produit recristallisé constitue 13,8 g (60,5%), F = 92-93°C.

On fait bouillir 4,35 g d'acide ortho-chloro para-n-butoxy benzoïque obtenu et 5 ml de chlorure de thionyle pendant 3 heures, on refroidit jusqu'à 20°C et on ajoute à la solution 2,1 g de nitrile oxybenzoïque dans 21 ml de pyridine sous agitation et sous refroidissement avec de l'eau froide, après quoi on laisse à reposer 20 la masse réactionnelle une nuit. On verse ensuite la masse réactionnelle dans de l'eau glaciale acidulée. On extrait avec du chloroforme, on lave l'extrait à l'eau et on sèche sur le chlorure de calcium. On fait passer la solution obtenue à travers une colonne chargée de 25 gel de silice. On lave la colonne avec du chloroforme. On évapore l'éluat jusqu'à l'état sec, et on recristallise le résidu (6,73g) dans l'hexane. On obtient 4,2 g d'ester p-cyanophénylique d'acide o-chloro-p-n-butoxybenzoïque, F = 59-61°C. Trouvé % : C 65,8; H 4,7.

30 .C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>NC I D2. Calculé, %: C 65,3; H 4,5. Δε = 31.

35 L'anisotropie diélectrique conventionnel ( $\Delta \epsilon$ ) est déterminée d'après la valeur de l'augmentation de l'anisotropie diélectrique d'une matrice nématische à  $\Delta \epsilon \sim 0$ , en ajoutant dans celle-ci une quantité déterminée de la nouvelle substance avec utilisation de la règle d'additivité de

$\Delta \epsilon$  des mélanges.

Exemple 22

Ester p-cyanophénylique d'acide ortho-chloro-  
-para-n-heptyloxybenzoïque

5 On obtient le produit visé d'après une méthode analogue à celle décrite dans l'exemple 21, à partir de composés de départ appropriés.

10 Le rendement en acide ortho-chloro-para-n-heptyloxybenzoïque avant la cristallisation constitue 40,8%, après cristallisation dans l'hexane - 31,48%, F = 82,6-83%. Le rendement en produit visé avant la cristallisation constitue 84%, après cristallisation dans l'hexane - 57% . F = 51,5-53°C. Trouvé, % : C 67,8; H 5,8.  $C_{21}H_{22}NC1O_2$ . Calculé, % : C 67,8; H 5,7.  $\Delta \epsilon$  30,0.

15 Application industrielle

La présente invention peut être utilisée dans divers appareils électro-optiques et dans les systèmes opto-électroniques d'affichage d'informations.

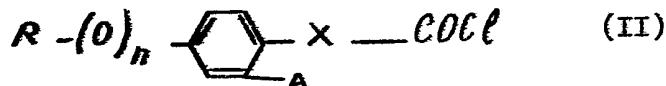
20 Bien entendu l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutés suivant son esprit et  
25 mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

## REVENTICATI ONS

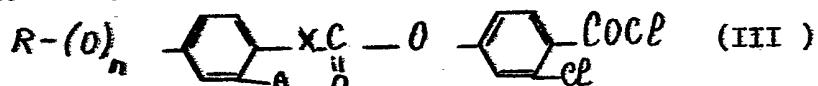
1. Matière nématique à basse valeur d'anisotropie optique, caractérisée en ce qu'elle contient au moins une substance (A) assurant une anisotropie diélectrique positive  $\Delta \epsilon$  de la matière, et une substance (B)
- 5 assurant une valeur abaissée de l'anisotropie optique  $\Delta n$  de la matière, la teneur en ladite substance (A) étant de 4,9 à 30,0% en poids et celle en substance (B) de 70 à 95,1% en poids.
- 10 2. Matière nématique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'à titre de substance (B) elle contient des acides 4-n-alcoyltranscyclohexanecarboxyliques.
- 15 3. Matière nématique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'à titre de substance (A) elle contient un dérivé de l'éther p-cyanophénylique de formule générale :
- $$R-(O)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \quad (\text{I})$$
- dans laquelle R désigne un alcoyle inférieure en  $\text{C}_{17}$ ; n est un nombre égal à 0 ou 1; X est une liaison simple ou  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ; A désigne un atome d'hydrogène, B désignant un atome de Cl; ou bien A = Cl et B = H.
- 20 4. Matière nématique suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'à titre de substance assurant l'anisotropie diélectrique positive de la matière elle contient un dérivé de l'éther p-cyanophénylique de formule générale (I), dans laquelle R désigne un alcoyle en  $\text{C}_4-\text{C}_7$ ; n est un nombre égal à 1; X est une liaison simple ; A désigne un atome de Cl, B désigne un atome
- 25 d'hydrogène, ledit dérivé étant obtenu par alcoylation de l'acide 2-chloro-4-oxybenzoïque avec un alcoyle halogéné au sein d'un alcool aliphatique inférieur en présence d'alcali caustique, par transformation sous l'action de chlorure de thyonile de l'acide 2 chloro-
- 30 4-alcoxybenzoïque formé en chlorure d'acide et par
- 35

interaction de ce dernier avec le p-oxybenzonitrile au sein de pyridine à une température de 20 à 25°C.

5. Matière nématique suivant l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que, à titre de substance assurant l'anisotropie diélectrique positive, elle contient un dérivé de l'éther p-cyanophénylique de formule générale (I) dans laquelle R désigne un alcoyle en  $C_1-C_7$ ; n est un nombre égal à 0 ou 1; X est une liaison simple ou  $-CH=CH-$ ; A = B = Cl, ou bien A=H et B=Cl; ledit dérivé étant obtenu par interaction de chlorure d'acide benzoïque aux cinnamique de formule générale :



15 dans laquelle R désigne un alcoyle en  $C_1-C_7$ ; n est un nombre égal à 0 ou 1; X est une liaison simple si A=H ou Cl; ou bien X =  $-CH=CH-$  si A=H avec de l'acide 2-chloro-4-oxybenzoïque au sein de pyridine à une température de 20 à 25°C, par transformation de 20 l'acide formé en chlorure d'acide de formule générale :



dans laquelle R, n, A et X ont les mêmes significations que celles définies précédemment pour les composés de 25 formule générale II, sous l'action de chlorure de thionyle au sein de dioxanne en présence de diméthylformamide, par interaction d'un chlorure d'acide de formule générale III avec de l'ammoniaque, et par déshydratation de l'amide formé au moyen de chlorure de thionyle ou de 20 pentoxyde de phosphore au sein de diméthylformamide.

6. Procédé de préparation d'une matière nématique à basse valeur d'anisotropie optique suivant l'une des revendications 1 à 5 du type comprenant un brassage des composants suivi d'un chauffage du mélange obtenu 35 sous agitation jusqu'à son passage à l'état de liquide isotrope, et de son refroidissement jusqu'à la température ambiante, caractérisé en ce que l'un des composants est une substance (A) assurant seulement une anisotropie

diélectrique positive  $\Delta \epsilon$  de la matière, l'autre composant étant une substance (B) n'assurant qu'une valeur abaissée de l'anisotropie optique  $\Delta n$  de la matière, la teneur en substance (A) étant de 4,9 à 5 30,0% en poids et celle en substance (B), de 70 à 95,1% en poids.