

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>4</sup> :</b> <b>C09K 19/34, 19/30, 19/20</b> <b>C09K 19/22, 19/26, 19/12</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 86/ 04081</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 17. Juli 1986 (17.07.86)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP85/00733 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. Dezember 1985 (20.12.85)  <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 35 00 897.0 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 12. Januar 1985 (12.01.85) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).  <b>(72) Erfinder;und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> SCHEUBLE, Bernhard [DE/DE]; Am Grenzweg 18, D-6146 Alsbach (DE). WEBER, Georg [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Strasse 8, D-6106 Erzhausen (DE). KRAUSE, Joachim [DE/DE]; Samuel-Morse-Str. 14, D-6110 Dieburg (DE).	<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> LIQUID CRYSTALLINE PHASES  <b>(54) Bezeichnung:</b> FLÜSSIGKRISTALLINE PHASE  <b>(57) Abstract</b>  Liquid crystalline phases (LC phases) have a particularly low threshold tension, a particularly low $K_3/K_1$ ratio between the elastic constants for the flexion ( $K_3$ ) and the expansion ( $K_1$ ) and wide nematic phase ranges. Said phases have at the same time at least one strong polar component having a reduced association degree to reduce the quotient $K_3/K_1$ of the elastic constants for the flexion ( $K_3$ ) and the expansion ( $K_1$ ) of the phases down to a value lower or equal to 1.1, and at least one liquid non polar crystalline component.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Flüssigkristalline Phasen (FK-Phasen) mit besonders niedriger Schwellenspannung, besonders niedrigem Verhältnis $K_3/K_1$ der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) und breiten nematischen Phasenbereichen, wobei diese Phasen gleichzeitig mindestens eine stark polare Komponente mit vermindertem Assoziationsgrad und, zur Verminderung des Quotienten $K_3/K_1$ der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) der Phasen auf einen Wert $\leq 1,1$ , mindestens eine unpolare flüssigkristalline Komponente enthalten.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	ML	Mali
AU	Australien	GA	Gabun	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BE	Belgien	HU	Ungarn	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	IT	Italien	NO	Norwegen
BR	Brasilien	JP	Japan	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	TD	Tschad
DK	Dänemark	MC	Monaco	TG	Togo
FI	Finnland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika

## Flüssigkristalline Phase

Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Phasen (FK-Phasen) mit besonders niedriger Schwellenspannung, besonders niedrigem Verhältnis  $K_3/K_1$  der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) und breiten nematischen Phasenbereichen.

Für Flüssigkristall-Anzeigeelemente (FK-Anzeigeelemente) werden in zunehmendem Maße die Eigenschaften nematischer oder nematisch-cholesterischer flüssigkristalliner Materialien ausgenutzt, die ihre optischen Eigenschaften wie Lichtabsorption, Lichtstreuung, Doppelbrechung, Reflexionsvermögen oder Farbe unter dem Einfluß elektrischer Felder signifikant zu verändern. Die Funktion derartiger Anzeigeelemente beruht dabei beispielsweise auf den Phänomenen der dynamischen Streuung, der Deformation auferichteter Phasen, dem Guest-Host-Effekt, dem Schadt-Helfrich-Effekt in der verdrillten Zelle oder dem cholesterisch-nematischen Phasenübergang.

Für die technische Anwendung dieser Effekte in elektronischen Bauelementen werden flüssigkristalline Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich und elektrische Gleich- und Wechselfelder. Ferner wird von technisch

- verwendbaren flüssigkristallinen Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich, eine möglichst niedrige Viskosität, eine relativ niedrige optische Anisotropie, eine hohe Steilheit der elektrooptischen Kennlinie und ein ausreichendes Lösungsvermögen für pleochroitische Farbstoffe gefordert. Schließlich dürfen sie im Bereich des sichtbaren Lichtes keine Eigenabsorption aufweisen, d. h. sie müssen farblos sein.
- 5
- 10 In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von zwei bis
- 15 fünfundzwanzig, vorzugsweise drei bis fünfzehn, Verbindungen hergestellt, um als flüssigkristalline Phase verwendbare Materialien zu erhalten. Hierzu mischt man gewöhnlich mindestens eine Verbindung mit niedrigem Schmelz- und Klärpunkt mit mindestens einer Verbindung mit höherem Klärpunkt. Hierbei wird normalerweise ein
- 20 Gemisch erhalten, dessen Schmelzpunkt unter dem der niedriger schmelzenden Komponente liegt, während der Klärpunkt zwischen den Klärpunkten der Komponenten liegt. Optimale Phasen lassen sich jedoch auf diese Weise nicht leicht herstellen, da die Komponenten mit
- 25 den hohen Schmelz- und Klärpunkten den Gemischen häufig auch eine hohe Viskosität verleihen. Dadurch werden die Schaltzeiten der damit hergestellten elektrooptischen Anzeigeelemente in unerwünschter Weise verändert.
- Zur Verminderung der Schwellenspannung werden in bisher
- 30 bekannten FK-Phasen stark polare nematische Verbindungen mit terminaler Cyan-Gruppe zugesetzt. Das effektive Dipolmoment dieser Verbindungen wird jedoch durch eine mehr oder weniger starke antiparallele Assoziation dieser Moleküle deutlich vermindert, so daß relativ große

Anteile polarer Verbindungen zugesetzt werden müssen. Hieraus resultieren wieder verschiedene Nachteile, wie ungünstige elastische Eigenschaften der FK-Phasen, hohe Viskosität. Beim Zusatz von p-Alkylbenzoesäure-4-cyan-  
5 3-fluorphenylestern als stark polare Komponenten zu ZLI-1957/5 (im Handel befindliche Mischung von E. Merck, Darmstadt, enthaltend Phenylcyclohexan-, Cyclohexylbiphenyl-, Bis-cyclohexylbiphenylverbindungen und Cyclohexylbenzoesäurephenylester) konnte gezeigt werden (Hp. Schad and S.M. Kelly, J. Chem. Phys. 81 (3), 1514 - 15  
10 (1984)), daß die Schwellenspannung vermindert wird, was durch einen reduzierten Assoziationsgrad der zugesetzten Verbindungen erklärt wird. Jedoch auch diese FK-Phasen genügen nicht gleichzeitig allen oben angegebenen  
15 Erdordernissen. Insbesondere weisen sie für viele Anwendungen nach wie vor zu hohe Schwellenspannungen auf und außerdem sind die Kennliniensteilheiten aufgrund des verhältnismäßig großen Verhältnisses der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ )  $K_3/K_1$  für hochinformativ Displays nicht ausreichend. Die bisher bekannten Mischungen sind daher mit  
20 einer zu hohen Schwellenspannung und/oder einer zu schlechten Kennliniensteilheit (gekennzeichnet durch ein zu hohes  $K_3/K_1$ ) behaftet. Ferner weisen bisher bekannte Mischungen mit niedriger Schwellenspannung zu  
25 hohe smektisch-nematische Übergangstemperaturen auf.

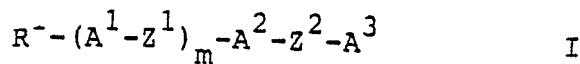
Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach flüssigkristallinen Phasen mit hohen Klärpunkten, niederen Schmelzpunkten, niedriger Viskosität (und damit  
30 kurzen Schaltzeiten) und niedriger Schwellenspannung, die gleichzeitig günstige elastische Eigenschaften aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flüssigkristalline Phasen herzustellen, die eine nematische Phase im geforderten Temperaturbereich aufweisen und die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß Flüssigkristallphasen mit besonders günstigen Kombinationen von Materialeigenschaften, insbesondere breiten Mesophasenbereichen, außergewöhnlich niedriger Schwellenspannung und besonders günstigen elastischen Eigenschaften erhalten werden, wenn gleichzeitig mindestens eine stark polare Komponente mit vermindertem Assoziationsgrad und, zur Verminderung des Quotienten  $K_3/K_1$  der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) der Phase auf einen Wert  $\leq 1,1$ , mindestens eine unpolare flüssigkristalline Komponenten enthält.

Unter Verbindungen mit verminderten Assoziationsgrad sollen hier solche Flüssigkristallverbindungen verstanden werden, die bei ähnlichem Gesamtdipolmoment des Moleküls (aus Vektor-Addition der Einzeldipolmomente der Strukturelemente) durch verminderte antiparallele Assoziation der Molekülverbindungen eine höhere dielektrische Anisotropie zeigen als beispielsweise Verbindungen wie 4-Alkyl-4'-cyanbiphenyle oder p-trans-4-Alkylcyclohexyl-benzonitrile.

Besonders günstige Eigenschaften zeigen Flüssigkristallphasen mit mindestens einer Komponente der Formel I



- 5 worin  $R^1$  Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O-Atome,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$  und/oder  $-CH=CH-$ Gruppen ersetzt sein können,
- 10  $A^1$  und  $A^2$  jeweils 1,4-Phenylen, worin auch 1 bis 4 CH-Gruppen durch N ersetzt sein können oder 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können,
- $Z^1$   $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH=N-$ ,  $-N=CH-$ ,  $-N=NO-$ ,  $-NO=N-$  oder eine Einfachbindung,
- 15  $Z^2$   $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$  oder eine Einfachbindung,
- $m$  0, 1 oder 2, und
- $A^3$  3-Halogen-4-cyanphenyl oder 3,5-Dihalogen-4-cyanphenyl, bedeutet.
- 20  $R^1$  ist vorzugsweise geradkettige Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen.
- 25  $A^1$  und  $A^2$  sind vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 1,4-Cyclohexylen, 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl, insbesondere 1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl; wobei jedoch nur eine der Gruppen  $A^1$  und  $A^2$  1,3-Dioxan-2,5-diyl oder Pyrimidin-2,5-diyl bedeutet.
- Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin  $A^1$  und  $A^2$  1,4-Cyclohexylen und  $Z^2$  eine Einfachbindung oder  $-CO-O-$  bedeutet.
- $Z^1$  ist vorzugsweise eine Einfachbindung.

$Z^2$  ist vorzugsweise  $-CO-O-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2O-$  oder eine Einfachbindung, insbesondere  $-CO-O-$  oder eine Einfachbindung.

m ist vorzugsweise 0 oder 1.

- 5 Halogen in  $A^3$  bedeutet vorzugsweise Chlor oder Fluor, insbesondere bevorzugt Fluor.

Die erfindungsgemäßen FK-Phasen haben vorzugsweise einen Quotienten  $K_3/K_1 \leq 1,0$  und eine Schwellenspannung  $< 1,5$  Volt, insbesondere bevorzugt einen Quotienten  $K_3/K_1 \leq 0,9$  und eine  
10 Schwellenspannung  $< 1,4$  Volt, bzw. besonders bevorzugt  $< 1,2$  Volt. Bevorzugte erfindungsgemäße FK-Phasen haben bis  $-20^\circ$ , besonders bevorzugt bis  $-30^\circ C$ , keine smektische Phasenbereiche.

15 Gegenstand der Erfindung sind somit die oben beschriebenen Flüssigkristallphasen, die gegebenenfalls auch einen oder mehrere pleochroitische Farbstoffe enthalten können (Guest-Host-Systeme), sowie die Verwendung dieser Phasen in Flüssigkristallanzeigeelementen.

20 Ferner sind Gegenstand der Erfindung Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische Anzeigeelemente, die solche Phasen enthalten.

Die erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme enthalten in der Regel 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,5 bis 10, insbesondere 1 bis 7 Gewichtsprozent pleochroitische Farbstoffe.  
25

Vorzugsweise werden die pleochroitischen Farbstoffe des erfindungsgemäßen Guest-Host-Systems so gewählt, daß sie einen geeigneten Teil des sichtbaren Spektrums abdecken und daß die Absorption in diesem Bereich mehr  
30 oder weniger konstant ist.



Die Herstellung der erfindungsgemäßen Guest-Host-Systeme erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die gewünschten Mengen der verschiedenen pleochroitischen Farbstoffe im Host-Material gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur.

Es ist jedoch auch möglich, Lösungen des pleochroitischen Farbstoffes und des Host-Materials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, zum Beispiel Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach gründlicher Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation unter vermindertem Druck. Selbstverständlich muß bei dieser Verfahrensweise darauf geachtet werden, daß durch das Lösungsmittel keine Verunreinigungen oder unerwünschten Dotierstoffe eingeschleppt werden.

Die einzelnen Verbindungen der Formel I sowie die unpolaren Komponenten der erfindungsgemäßen Flüssigkristallphasen sind entweder bekannt oder ihre Herstellungsweisen sind für den einschlägigen Fachmann aus dem Stand der Technik ohne weiteres abzuleiten, da sie auf in der Literatur beschriebenen Standardverfahren basieren.

Entsprechende Verbindungen der Formel I werden beispielsweise beschrieben in den deutschen Patentanmeldungen P 34 05 914, P 34 01 320, P 34 11 571 und P 33 15 295; in der DE-OS 32 09 178; in der europäischen Patentschrift EP-PS 0 019 665; in S.M. Kelly and Hp. Schad, Helvetica Chimica Acta, 67, 1580 - 1587 (1984); in S.M. Kelly, ebenda, 67, 1572 - 1579 (1984); sowie in den europäischen Offenlegungsschriften EP-OS 0 099 099 und EP-OS 0 119 756 und in der japanischen OS 59-191 789. Entsprechende unpolare flüssigkristalline Komponenten sind beispielsweise beschrieben in den deutschen Patentanmeldungen P 33 15 295, P 33 46 175, P 34 01 320, P 34 01 321; P 34 04 116, P 34 11 571; in den DE-OS 21 67 252, 22 57 588, 24 29 093, 25 47 737, 26 41 724, 29 44 905, 29 51 099,

31 40 868, 32 28 350; in den EP-OS 0 014 885, 0 084 194, 0 104 011, 0 111 695, 0 122 389, 0 126 883 und in der japanischen OS 59-98065.

5 Überraschenderweise zeigt sich, daß die erfindungsgemäße Kombination von Verbindungen der Formel I und unpolaren Komponenten FK-Phasen ergibt, die zum einen breite Mesophasenbereiche mit niederen Schmelzpunkten und niederen smektisch-nematischen Übergangstemperaturen aufweisen, als auch bei außergewöhnlich niedrigen Schwellenspannungen durch besonders günstige Verhältnisse  
10  $K_3/K_1$  der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) gekennzeichnet sind.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen FK-Phasen mindestens fünf Komponenten, insbesondere vorzugsweise  
15 mindestens drei Komponenten, der Formel I und/oder mindestens zwei, vorzugsweise mindestens vier, insbesondere mindestens sechs, unpolare Komponenten.

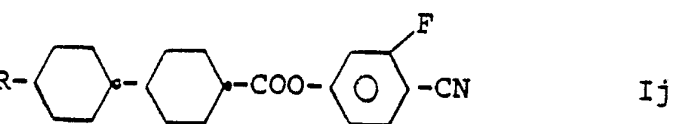
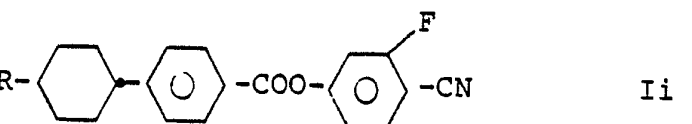
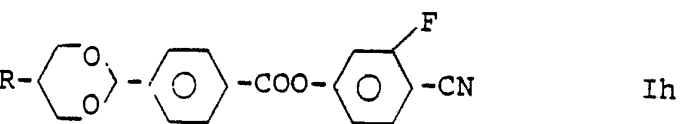
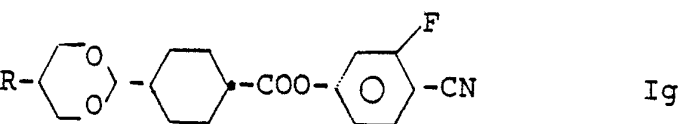
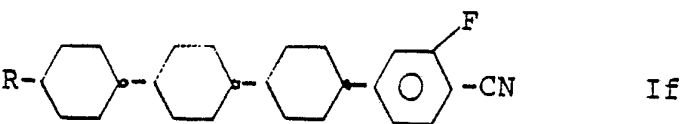
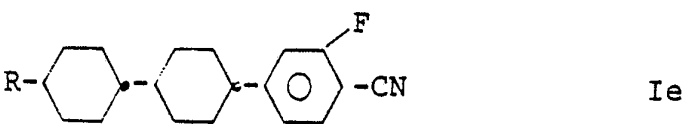
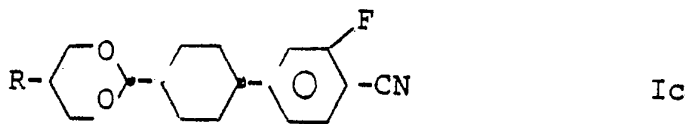
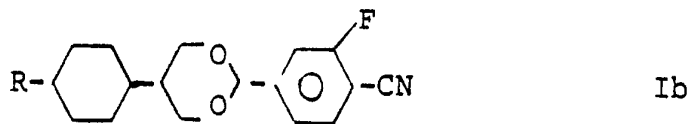
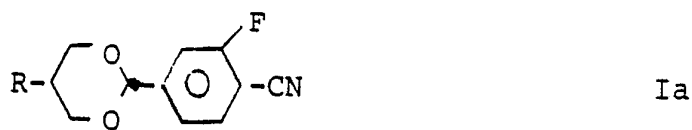
Der Gesamtanteil der Verbindungen der Formeln I und der unpolare Komponenten in den erfindungsgemäßen FK-Phasen  
20 beträgt vorzugsweise mindestens 45 % insbesondere mindestens 50 %.

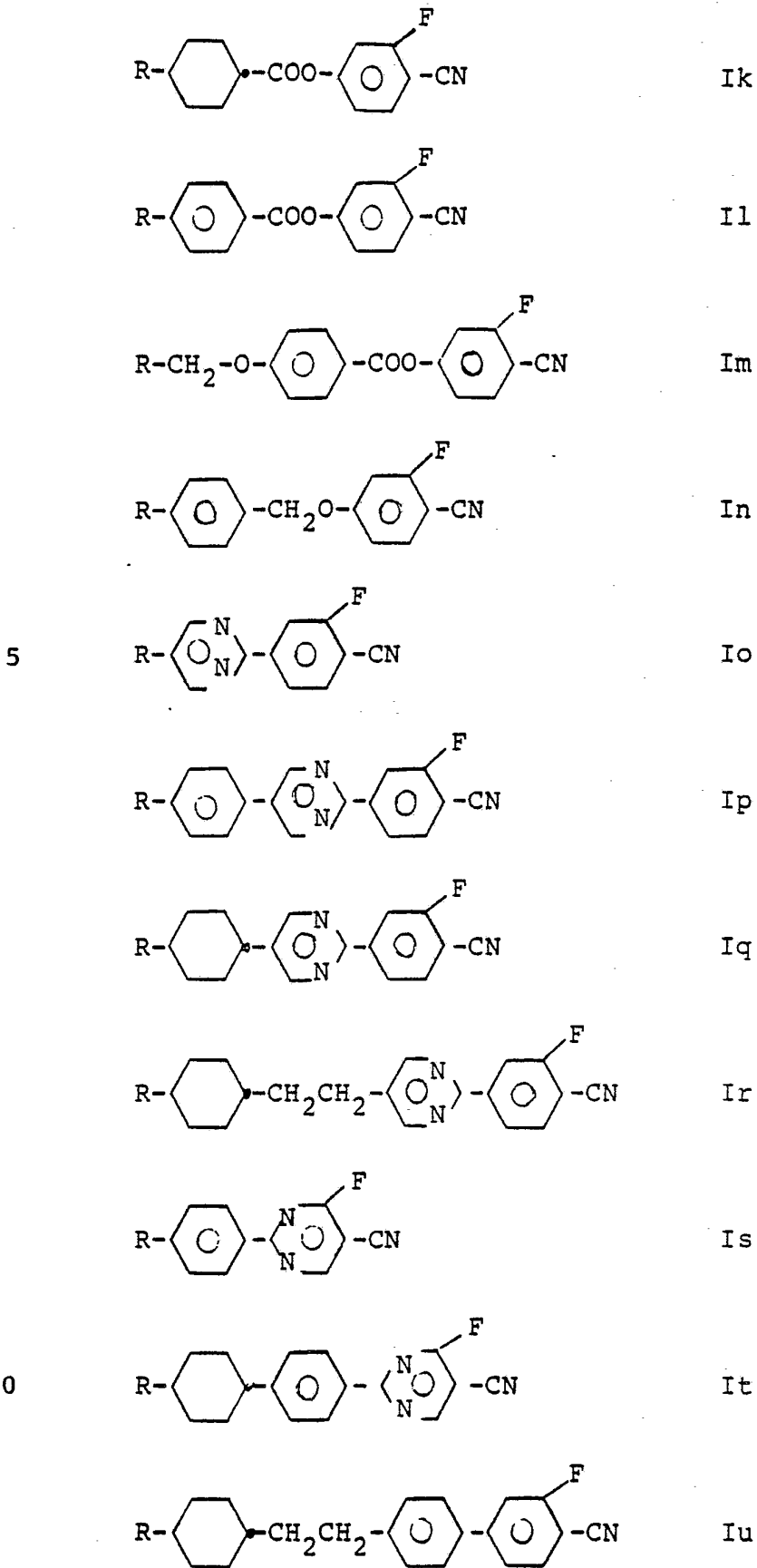
Der Anteil der Verbindungen der Formel I ist vorzugsweise mindestens 18 % und besonders bevorzugt im Bereich von 18 bis 73 %. Der Anteil der unpolaren Komponenten ist vorzugsweise mindestens 27 %, insbesondere  
25 bevorzugt mindestens 32 %.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln Ia bis Iu:

5

10



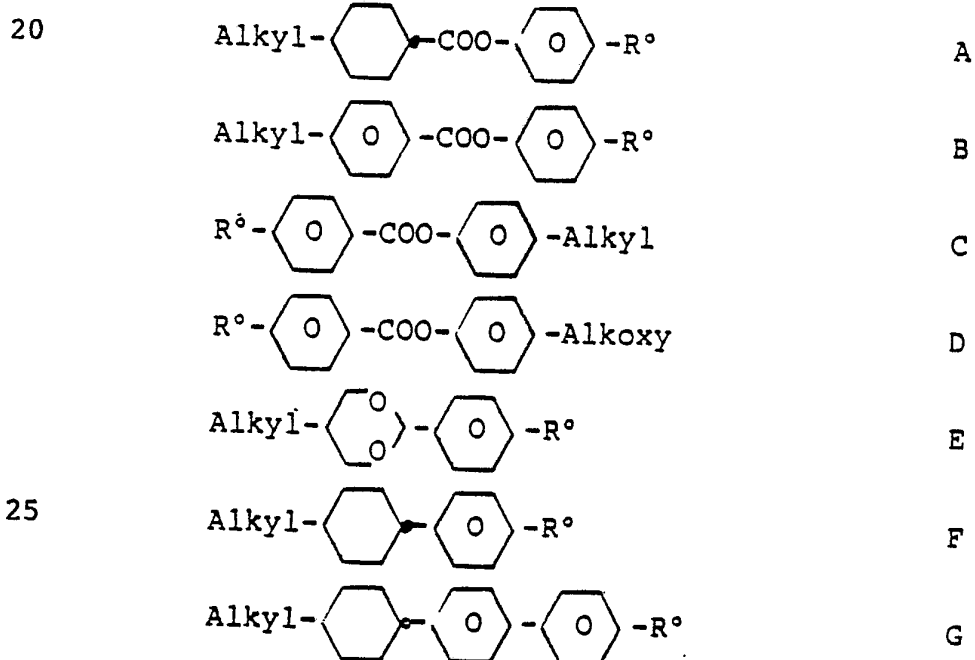


Ebenfalls bevorzugt sind die den vorstehenden o-Fluorbenzonnitrilverbindungen entsprechenden o-Chlorbenzonnitrile, insbesondere diejenigen der Formeln Id, Ie, Ii, Il, Im und In.

- 5 Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen der Formeln Ia, Ib, Id, Ie, Ig, Ih, Ik, Il, Im und Is bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Teilformeln Ia, Ib, Ig, Ih, Im und Is.

- 10 Bevorzugte erfindungsgemäße FK-Phasen enthalten mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Verbindungen der Formel I, worin  $m = 0$  bedeutet und gleichzeitig mindestens eine Verbindung der Formel I, worin  $m = 1$  bedeutet.

- 15 Die unpolaren flüssigkristallinen Komponenten der erfindungsgemäßen FK-Phasen haben vorzugsweise eine dielektrische Anisotropie im Bereich von -2 bis +2, insbesondere in Bereich von -1,5 bis +1. Beispielsweise können Verbindungen der Formeln A bis G eingesetzt werden, worin Alkyl bzw. Alkoxy

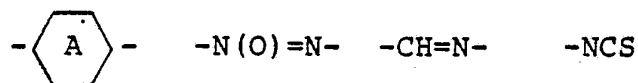


jeweils eine geradkettige Alkyl- bzw. Alkoxygruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet und R° eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe bzw. eine Oxaalkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 7 C-Atomen bedeutet.

- 5 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln A, C, E, F und G, insbesondere solche, worin R° Alkoxy bedeutet.

Vorzugsweise sind die unpolaren Komponenten jedoch stickstoffhaltige flüssigkristalline Verbindungen.

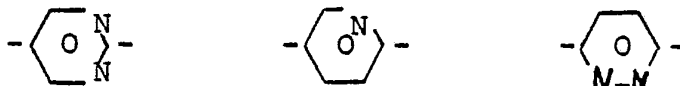
- 10 Die stickstoffhaltigen flüssigkristallinen Komponenten der erfindungsgemäßen FK-Phasen sind flüssigkristalline Verbindungen enthaltend mindestens eines der Strukturelemente (1) bis (4),



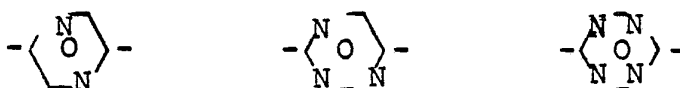
- 15  $\begin{array}{cccc} (1) & (2) & (3) & (4) \end{array}$

wobei der Ring A 1,4-Phenylen, 2,6-disubstituiertes Naphthalin, -Di- oder -Tetrahydronaphthalin bedeutet, worin jeweils mindestens eine, vorzugsweise zwei, CH-Gruppen durch N ersetzt sind.

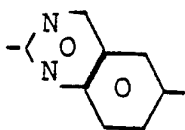
- 20 A ist vorzugsweise eine Gruppe ausgewählt aus den Formeln (5) bis (12).



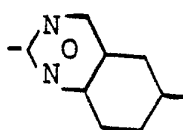
- (5) (6) (7)



- (8) (9) (10)



(11)

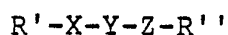


(12)

Bevorzugt sind Gruppen der Formeln (5), (6), (7) und (12), insbesondere (5).

- 5 Nicht als stickstoffhaltige Komponenten sollen in diesem Zusammenhang Flüssigkristallverbindungen mit Nitril-Flügelgruppen bzw. mit lateralen Nitrilgruppen verstanden werden.

10 Wichtige derartige stickstoffhaltige Komponenten lassen sich durch die Formel II charakterisieren,



II

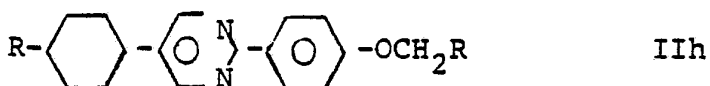
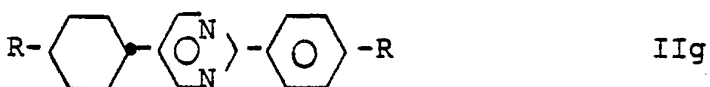
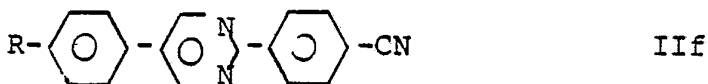
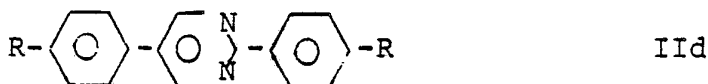
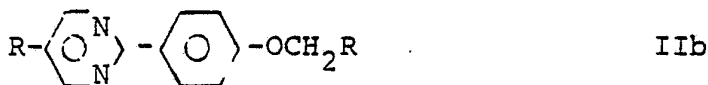
worin X und Z je ein carbo- oder heterocyclische Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-,  
15 Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen,

2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituiertem Naphthalin, Di- und Tetrahydro-naphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

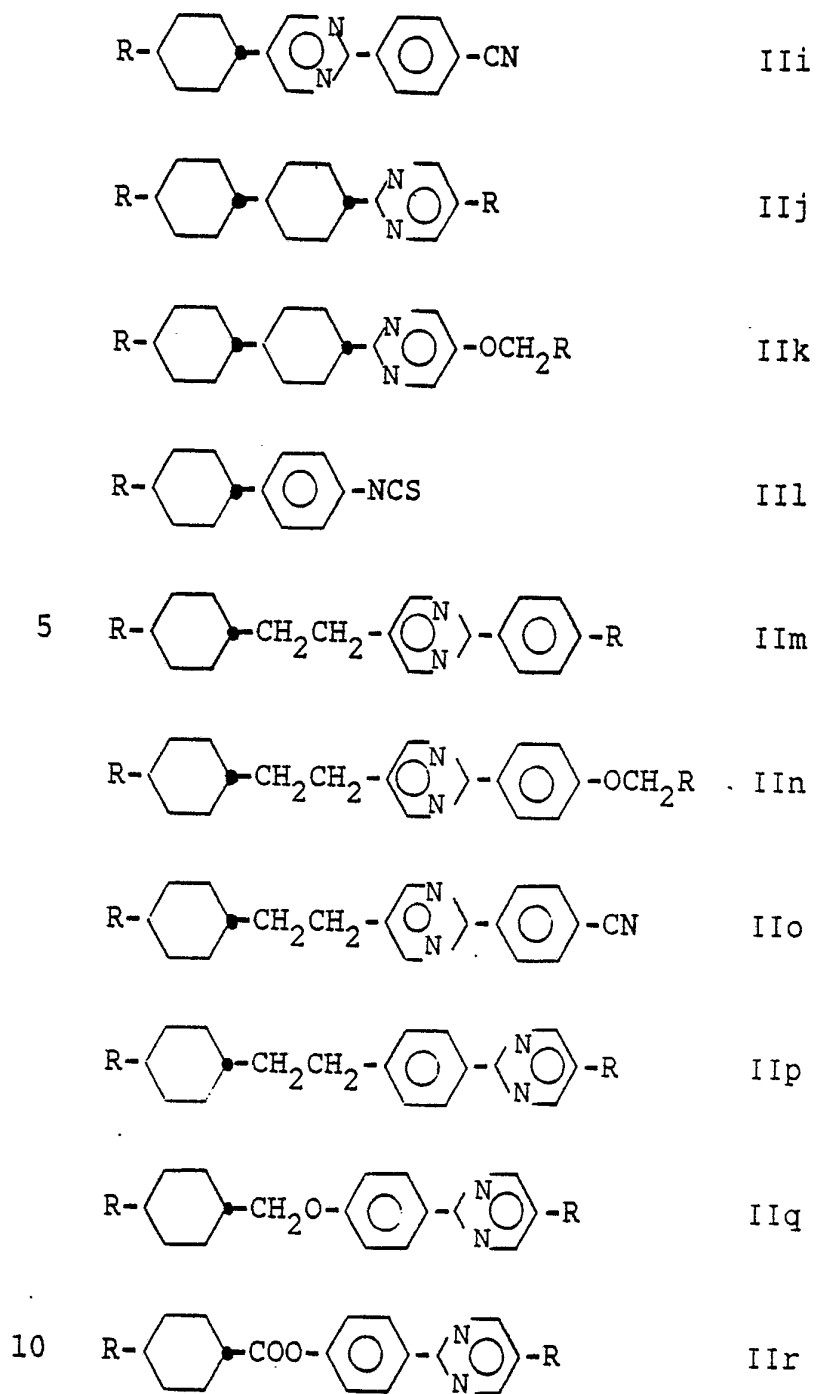
20	Y	-CH=CH-	-N(O)=N-
		-CH=CQ-	-CH=N(O)-
		-C≡C-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
		-CO-O-	-CH <sub>2</sub> -O-
		-CO-S-	-CH <sub>2</sub> -S-
25		-CH=N-	-COO-Phe-COO-

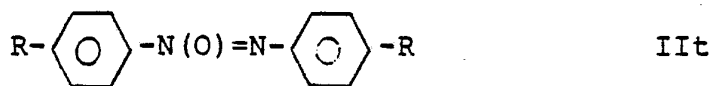
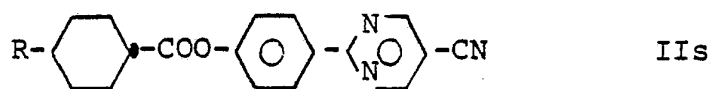
oder eine C-C-Einfachbindung, Q Halogen, vorzugsweise Chlor, oder -CN, und R' und R'' Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxy-carbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder einer dieser Reste auch  
 5 CN, NC, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl oder Br bedeuten, wobei mindestens eine der Gruppen X und Z 2,5-disubstituiertes Pyrimidin, Chinazolin oder Tetrahydrochinazolin und/oder Y -CH=N- oder -N(O)=N- bedeutet.

Besonders bevorzugte stickstoffhaltige Komponenten sind  
 10 diejenigen der Teilformeln IIa bis IIh,









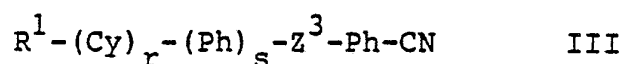
sowie diejenigen Pyrimidinderivate der Teilformeln Io, Ip, Iq, Ir, Is und It.

- 5 Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen der Formeln IIb, IIc, IIe, IIh, III, IIj, III und IIR bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Formel IIb.

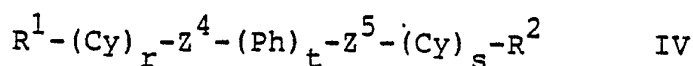
- 10 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße FK-Phasen sind diejenigen enthaltend Verbindungen der Teilformeln Io, Ip, Iq, Ir, Is und/oder It. Diese Verbindungen mit sehr günstigen Quotienten  $K_3/K_1$  sind gleichzeitig stark polare Komponenten mit verminderten Assoziationsgrad. Die stickstoffhaltigen flüssigkristallinen Komponenten
- 15 in erfindungsgemäßen FK-Phasen können somit mit den stark polaren Verbindungen mit verminderten Assoziationsgrad identisch sein, wobei dann die erfindungsgemäße FK-Phase mindestens zwei derartige Verbindungen enthält.

- 20 In den Verbindungen der vor- und nachstehenden Formeln bedeutet Cy trans-1,4-Cyclohexylen und Ph 1,4-Phenylen.

Als weitere Komponenten der erfindungsgemäßen FK-Phasen neben den Verbindungen der Formeln I und II kommen Verbindungen der Formel III



- worin r 0, 1 oder 2,  
 s 0 oder 1,  
 r + s 1 oder 2,  
 Z<sup>3</sup> -CO-O- oder eine Einfachbindung be-  
 5 deutet, und R<sup>1</sup>, Cy und Ph die angegebenen Bedeutungen  
 haben und/oder Verbindungen der Formel IV



- worin t 0, 1 oder 2,  
 r + s + t 2, 3 oder 4,  
 10 Z<sup>4</sup> und Z<sup>5</sup> jeweils -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
 oder eine Einfachbindung, und R<sup>2</sup>  
 eine der Bedeutungen von R<sup>1</sup> hat,

und R<sup>1</sup>, Cy, Phe, r und s die angegebenen Bedeutungen  
 haben, in Betracht.

- 15 Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind diejenigen  
 der Teilformeln IIIa bis IIIh:

	R-Ph-Ph-CN	IIIa
	RCH <sub>2</sub> O-Ph-Ph-CN	IIIb
	R-Cy-Ph-CN	IIIc
20	R-Cy-Ph-Ph-CN	IIIId
	R-Cy-Cy-Ph-CN	IIIe
	R-Ph-COO-Ph-CN	IIIIf
	R-Cy-COO-Ph-CN	IIIIf
	R-Cy-Ph-COO-Ph-CN	IIIh

Bevorzugte Verbindungen der Formel IV sind diejenigen der Teilformeln IVa bis IVj:

	R-Cy-Ph-R	IVa
	R-Cy-Ph-OCH <sub>2</sub> R	IVb
5	R-Cy-Ph-Ph-R	IVc
	R-Cy-Ph-Ph-OCH <sub>2</sub> R	IVd
	R-Cy-Ph- $\overset{\text{F}}{\text{I}}$ -Ph-R	IVe
	R-Cy-Ph-Ph-Cy-R	IVf
10	R-Cy-Ph- $\overset{\text{F}}{\text{I}}$ -Ph-Cy-R	IVg
	R-Cy-Cy-COO-Cy-R	IVh
	R-Cy-Cy-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cy-R	IVi
	R-Cy-Ph-Ph-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cy-R	IVj

15 Unter den vorstehenden Teilformeln sind diejenigen der Formeln IVb, IVe, IVf, IVg, IVh und IVi bevorzugt. Besonders bevorzugt sind diejenigen der Teilformeln IVe, IVf, IVg, IVh und IVi.

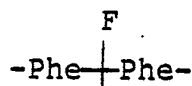
20 Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße flüssigkristalline Phasen enthaltend Phenyldioxanverbindungen. Derartige Verbindungen sind in der Deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 29 44 905 beschrieben. Besonders bevorzugt sind 2-p-Cyanphenyl-5-n-alkyl-1,3-dioxane.

Bei den Verbindungen der vorstehenden Teilformeln bedeutet R eine geradkettige Alkylgruppe vorzugsweise mit 1 bis 7 C-Atomen (bei den stickstoffhaltigen Komponenten, den Verbindungen der Formel II sowie deren Teilformeln vorzugsweise mit 2 bis 10 C-Atomen), worin auch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- oder -CH=CH- ersetzt sein kann. Besonders bevorzugte Gruppe R sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl und n-Heptyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, n-Pentoxy, n-Hexoxy, n-Heptoxy, n-Octoxy, n-Nonoxy und n-Decoxy.

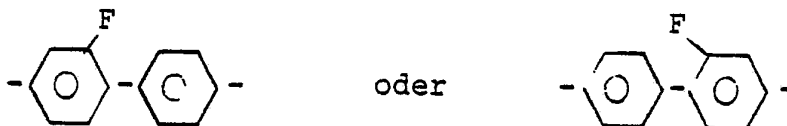
Bei Verbindungen der vorstehenden Teilformeln mit zwei Gruppen R haben beide Gruppe R jeweils unabhängig voneinander eine der vorstehend genannten Bedeutungen.

Wenn die Alkylgruppen 3 oder mehr Kohlenstoffatome enthalten, können diese in gerader oder verzweigter Kette angeordnet sein. In den erfindungsgemäßen Phasen werden jedoch keine Komponenten verwendet, die mehr als eine verzweigte Alkylgruppe enthalten. Derartige verzweigte Alkylgruppen enthalten im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht mehr als eine Kettenverzweigung; vorzugsweise handelt es sich dabei um eine Methyl- oder Ethylgruppe in 1- oder 2-Stellung des Kohlenstoffgerüsts, so daß als verzweigte Alkylgruppen insbesondere in Frage kommen: 2-Methylpropyl, 2-Methylbutyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 1-Methylhexyl. In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Dielektrika nur eine Komponente mit einem verzweigt-kettigen Alkylrest, um gewünschtenfalls optische Aktivität zu induzieren. Zu diesem Zweck werden normalerweise nicht mehr als 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,5 bis 3 Gewichtsprozent einer Komponente mit einem verzweigten Alkylrest zugefügt.

Bei den Verbindungen der vorstehenden Teilformeln bedeutet



5



Die erfindungsgemäßen FK-Phasen enthalten vorzugsweise nicht gleichzeitig Verbindungen der Formeln III und IV.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Phasen erfolgt in  
 10 an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte  
 Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten  
 in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten  
 gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Wenn dabei  
 eine Temperatur oberhalb des Klärpunkts des Hauptbe-  
 15 standteils gewählt wird, kann die Vollständigkeit des  
 Lösevorgangs besonders leicht beobachtet werden.

Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen  
 Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß  
 sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssig-  
 20 sigkristallanzeigeelementen verwendet werden können.

Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der  
 Literatur ausführlich beschrieben. Beispielsweise kön-  
 nen Leitsalze, vorzugsweise Ethyl-dimethyldodecylammo-  
 nium-4-hexyloxybenzoat, Tetrabutylammoniumtetraphenyl-  
 25 boranat oder Komplexsalze von Kronenethern (vgl. z. B.  
 I. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. Band 24,  
 Seiten 249 - 258, (1973)) zur Verbesserung der Leitfä-  
 higkeit oder Substanzen zur Veränderung der dielektri-  
 schen Anisotropie, der Viskosität und/oder der Orien-  
 30 tierung der nematischen Phasen zugesetzt werden. Der-

artige Substanzen sind z. B. in den DE-OS 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430, 28 53 728 und 29 07 177 beschrieben.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. In den Beispielen sind Schmelzpunkt und Klärpunkt einer flüssigkristallinen Substanz in Grad Celsius angegeben. Die Prozentzahlen beziehen sich auf Gewichtsprocente. Die Werte der Schwellenspannung beziehen sich auf einen Beobachtungswinkel von 0°, 10 % Kontrast und 20 °C.

#### Beispiel 1

Eine Flüssigkristallphase, bestehend aus

- |    |      |  |
|----|------|--|
|    | 6 %  | 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,  |
|    | 10 % | 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,   |
| 15 | 8 %  | 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,  |
|    | 8 %  | p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure-<br>(4-cyan-3-fluorphenylester),            |
|    | 5 %  | p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-<br>ester),                               |
| 20 | 5 %  | p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-<br>ester),                              |
|    | 7 %  | 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  |
|    | 7 %  | 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,   |
|    | 7 %  | 2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  |
| 25 | 6 %  | 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,   |
|    | 20 % | Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl-<br>phenylester),                          |
|    | 6 %  | 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-<br>propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und |
| 30 | 5 %  | 4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor-<br>biphenyl                           |

hat einen Schmelzpunkt von  $-9^{\circ}$ , bis  $-30^{\circ}$  keine smektische Phase, einen Klärpunkt von  $68^{\circ}$ , einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,88 bei  $20^{\circ}$  und eine Schwellenspannung von 1,4 Volt.

## 5 Beispiel 2

Eine Flüssigkristallphase, bestehend aus

	12 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propylpyrimidin,
	12 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butylpyrimidin,
	10 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentylpyrimidin,
10	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
15		
	7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
20	10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl
25		

hat eine Schwellenspannung von 1,15 V und einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,80 bei  $20^{\circ}$ .



## Beispiel 3

Eine Flüssigkristallphase, bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	17 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
20	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

hat einen Schmelzpunkt von  $-9^{\circ}$ , bis  $-30^{\circ}$  keine smektische  
 25 Phase, einen Klärpunkt von  $65^{\circ}$ , einen Quotienten  $K_3/K_1$   
 von 0,83 bei  $20^{\circ}$  und eine Schwellspannung von 1,4 Volt.

## Beispiel 4

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	12 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan,
	11 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butyl-1,3-dioxan,
5	10 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	8 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
20	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

hat eine Schwellenspannung von 1,25 Volt und einen  
25 Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,85 bei 20°.

## Beispiel 5

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	12 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-pyrimidin,
	11 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butyl-pyrimidin,
5	10 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentyl-pyrimidin,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	8 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(p-pentylphenyl)- pyrimidin,
20	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

25 hat eine Schwellenspannung von 1,10 Volt und einen  
Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,78 bei 20°.

## Beispiel 6

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Pentyloxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	7 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	20 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenyl- ester),
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
20	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

hat eine Schwellenspannung von 1,45 volt und einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,92 bei 20°.

## Beispiel 7

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 9 % 2-(p-Propylphenyl)-4-fluor-5-cyanpyrimidin,  
 9 % 2-(p-Pentylphenyl)-4-fluor-5-cyanpyrimidin,  
 5 7 % p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-(4-  
 cyan-3-fluorphenylester),  
 8 % p-Propoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-  
 ester),  
 8 % p-Pentyloxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-  
 10 ester),  
 5 % 2-p-Methoxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 5 % 2-p-Methoxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 15 5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 17 % trans-1-p-Propylphenyl-4-pentylcyclohexan,  
 6 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-  
 propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,  
 6 % 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-  
 20 biphenyl und  
 5 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluor-  
 biphenyl

weist günstige Eigenschaften auf.

## Beispiel 8

Eine Flüssigkristallphase bestehend auf

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	4'-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-3-fluor-4-cyanbiphenyl,
	5 %	p-Ethoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-ester),
10	5 %	p-Propoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-ester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
17	%	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenyl-ester),
20	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl

hat eine Schwellenspannung von 1,45 Volt und einen  
 25 Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,87 bei 20°.

## Beispiel 9

Eine Flüssigkristallphase bestehend auf

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-[2-(trans-4-propyl- cyclohexyl)-ethyl]-pyrimidin,
	5 %	p-Ethoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
17	%	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenyl- ester),
20	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

25 hat eine Schwellenspannung von 1,4 Volt und einen  
Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,85 bei 20°.

## Beispiel 10

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	6 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propyl-1,3-dioxan,
	6 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butyl-1,3-dioxan,
5	7 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-[2-(trans-4-propyl- cyclohexyl)-ethyl]-pyrimidin,
	7 %	p-Ethoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	7 %	p-Propoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	6 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
15	6 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-p-pentylphenyl- pyrimidin
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-p-pentylphenyl- pyrimidin
20	15 %	trans-1-p-Propylphenyl-4-pentylcyclohexan,
	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl

25 weist günstige Eigenschaften auf.



## Beispiel 11

Man stellt eine Flüssigkristallphase her bestehend aus

- |    |      |   |
|----|------|---|
|    | 8 %  | 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-propylpyrimidin,                                 |
|    | 9 %  | 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-butylpyrimidin,                                  |
| 5  | 8 %  | 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-pentylpyrimidin,                                 |
| 10 | %    | 4'-[2-(trans-4-ethylcyclohexyl)-ethyl]-3-fluor-4-cyanbiphenyl,              |
|    | 7 %  | p-Ethoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-ester),                           |
| 10 | 8 %  | p-Propoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-ester),                          |
|    | 8 %  | p-Butoxybenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl-ester),                           |
| 15 | 7 %  | 2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-[2-(trans-4-propylcyclohexyl)-ethyl]-pyrimidin,  |
|    | 12 % | Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),                        |
|    | 7 %  | Buttersäure-(p-trans-4-pentylcyclohexylphenylester),                        |
| 20 | 6 %  | 4,4'-Bis-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,                        |
|    | 5 %  | 4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,                        |
| 25 | 5 %  | 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl. |

## Beispiel 12

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 % p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 % 4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl und
10 %	p-Methoxybenzoesäure-(p-pentylphenylester).

## Beispiel 13

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl und
	10 %	trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p-ethoxy- phenylester).

## Beispiel 14

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 % p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 % 4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl und
10 %	trans-4-Propylcyclohexancarbonsäure-(p- methoxymethylphenylester).

## Beispiel 15

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
	7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexylöxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10	10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl und
10	10 %	2-p-Ethoxyphenyl-5-propyl-1,3-dioxan.

## Beispiel 16

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
10	5 % p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenyl- ester),
7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexyl- phenylester),
6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4- propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 % 4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl und
10 %	p-(trans-4-Hex-3-enyl-cyclohexyl)-benzotrill.

## Beispiel 17

Man stellt eine Flüssigkristallphase her, bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
10	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	7 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	7 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10	%	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	6 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
20	5 %	4,4'-Bis-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
10	%	p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-phenylisothiocyanat.

## Beispiel 18

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	9 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	9 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	4 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	7 %	p-Pentylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
10	5 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
15	15 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl,
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
20	7 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl- cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl

hat einen Schmelzpunkt von  $-9^{\circ}$ , bis  $-30^{\circ}$  keine smektische Phase, einen Klärpunkt von  $65^{\circ}$ , einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0.84 bei  $20^{\circ}$  und eine Schwellenspannung von 1,4 Volt.



## Beispiel 19

Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

- 6 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,  
 10 % 2-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,  
 5 8 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,  
 8 % p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure-  
 (4-Cyan-3-fluorphenylester),  
 5 % p-Ethylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),  
 5 % p-Propylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),  
 10 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 6 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,  
 5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 15 5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,  
 17 % Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),  
 5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-  
 cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und  
 4 % 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-  
 20 biphenyl,

hat bis  $-20^{\circ}$  keine smektische Phase, einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,81 bei  $20^{\circ}$  und eine Schwellenspannung von 1,3 Volt.

## Beispiel 20

Man stellt eine Flüssigkristallphase her bestehend aus

- 6 % 2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
- 10 % 2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
- 5 8 % 2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
- 8 % 4-(trans-4-(trans-4-heptylcyclohexyl)-cyclohexyl)-  
2-fluorbenzotrifluorid,
- 5 % p-Ethylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),
- 5 % p-Propylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),
- 10 5 % 2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 6 % 2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
- 5 % 2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 5 % 2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
- 15 17 % Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
- 5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl-  
cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
- 4 % 4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor-  
biphenyl.

## Beispiel 21

Man stellt eine Flüssigkristallphase her bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),
10	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	17 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl.
20		

## Beispiel 22

Man stellt eine Flüssigkristallphase her bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	4 %	2-(4-Cyan-3-fluorphenyl)-5-(trans-4-pentyl- cyclohexyl)-pyrimidin,
	4 %	4-(trans-4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-cyclohexyl)- 2-chlorbenzonitril,
10	8 %	p-(5-Propyl-1,3-dioxan-2-yl)-benzoesäure- (4-Cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-Cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
15	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
20	17 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl- cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl.

## Beispiel 23

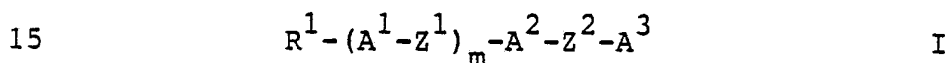
Eine Flüssigkristallphase bestehend aus

	6 %	2-p-Cyanphenyl-5-propyl-1,3-dioxan,
	10 %	2-p-Cyanphenyl-5-butyl-1,3-dioxan,
5	8 %	2-p-Cyanphenyl-5-pentyl-1,3-dioxan,
	8 %	p-(trans-4-Propylcyclohexyl)-benzoesäure- (4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Ethylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
	5 %	p-Propylbenzoesäure-(4-cyan-3-fluorphenylester),
10	5 %	2-p-Pentyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Hexyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	6 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-hexylpyrimidin,
	5 %	2-p-Heptyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
15	5 %	2-p-Nonyloxyphenyl-5-heptylpyrimidin,
	17 %	Buttersäure-(p-trans-4-propylcyclohexylphenylester),
	5 %	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propyl- cyclohexyl)-2-fluorbiphenyl und
	4 %	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluor- biphenyl
20		

hat bis  $-30^{\circ}$  keine smektische Phase, einen Quotienten  $K_3/K_1$  von 0,83 bei  $20^{\circ}$  und eine Schwellenspannung von 1,4 Volt.

## Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Phase mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten und einer Schwellenspannung  $< 1,6$  Volt, dadurch gekennzeichnet, daß die Phase gleichzeitig mindestens eine stark polare Komponente mit vermindertem Assoziationsgrad und, zur Verminderung des Quotienten  $K_3/K_1$  der elastischen Konstanten für die Biegung ( $K_3$ ) und die Spreizung ( $K_1$ ) der Phase auf einen Wert  $\leq 1,1$ , mindestens eine unpolare flüssigkristalline Komponente enthält.
2. Flüssigkristalline Phase nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Komponente der Formel I



worin  $R^1$  Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O-Atome,  $-CO-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CO-O-$  und/oder  $-CH=CH-$ Gruppen ersetzt sein können,

$A^1$  und  $A^2$  jeweils 1,4-Phenylen, worin auch 1 bis 4  $CH$ -Gruppen durch N ersetzt sein können oder 1,4-Cyclohexylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch O ersetzt sein können,

$Z^1$  -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
-CH=N-, -N=CH-, -N=NO-, -NO=N- oder eine  
Einfachbindung,

5  $Z^2$  -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
oder eine Einfachbindung,

$m$  0, 1 oder 2, und

$A^3$  3-Halogen-4-cyanphenyl oder 3,5-Dihalogen-  
4-cyanphenyl bedeutet,

enthält.

- 10 3. Verwendung von flüssigkristallinen Phasen nach An-  
spruch 1 oder 2 für elektrooptische Anzeigeelemente.
4. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeich-  
net, daß es eine Phase nach Anspruch 1 oder 2 ent-  
hält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 85/00733

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>4</sup> : C 09 K 19/34; 19/30; 19/20; 19/22; 19/26; 19/12		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>4</sup> :	C 09 K 19	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>9</sup>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X, Y P	EP, A, 0151446 (MERCK PATENT GmbH) 14 August 1985, see page 3, lines 28-36; page 5, lines 10-30; page 6, lines 1-13; claims 1-4  --	1-4
X, Y	US, A, 4490276 (MERCK PATENT GmbH) 25 December 1984, see column 1, lines 7-18; column 2, lines 51-68; column 3, lines 20-30; claims 2, 5, 7  --	1-4
Y	EP, A, 0056501 (BBC AG BROWN, BOVERI & CIE.) 28 July 1982, see page 1, lines 1-6; claims 1, 2  -----	1-4
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
24 February 1986 (24.02.86)		21 March 1986 (21.03.86)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		



ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP 85/00733 (SA 11860)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 12/03/86

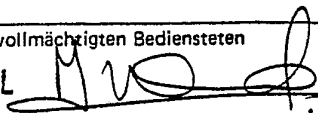
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0151446	14/08/85	DE-A- 3404117 JP-A- 60192787	08/08/85 01/10/85
US-A- 4490276	25/12/84	None	
EP-A- 0056501	28/07/82	JP-A- 57139167	27/08/82

For more details about this annex :  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 85/00733

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. C 09 K 19/34; 19/30; 19/20; 19/22; 19/26; 19/12		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	C 09 K 19	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X, Y P	EP, A, 0151446 (MERCK PATENT GmbH) 14. August 1985, siehe Seite 3, Zeilen 28-36; Seite 5, Zeilen 10-30; Seite 6, Zeilen 1-13; Ansprüche 1-4	1-4
--		
X, Y	US, A, 4490276 (MERCK PATENT GmbH) 25. Dezember 1984, siehe Spalte 1, Zeilen 7-18; Spalte 2, Zeilen 51-68; Spalte 3, Zeilen 20-30; Ansprüche 2, 5, 7	1-4
--		
Y	EP, A, 0056501 (BBC AG BROWN, BOVERI & CIE.) 28. Juli 1982, siehe Seite 1, Zeilen 1-6; Patentansprüche 1, 2	1-4
	-----	
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
24. Februar 1986	<b>21 MARS 1986</b>	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. VAN MOL 	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 85/00733 (SA 11860)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 12/03/86

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

---

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0151446	14/08/85	DE-A- 3404117 JP-A- 60192787	08/08/85 01/10/85
US-A- 4490276	25/12/84	Keine	
EP-A- 0056501	28/07/82	JP-A- 57139167	27/08/82

---

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :  
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82