



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 196 50 635 B4 2005.11.10**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **196 50 635.2**
 (22) Anmeldetag: **06.12.1996**
 (43) Offenlegungstag: **10.06.1998**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **10.11.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09K 19/44**
C09K 19/30, C09K 19/12
// C09K 19/14, G09F 9/35

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

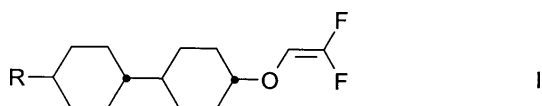
(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 197 07 154 A1
WO 92/21 734 A1

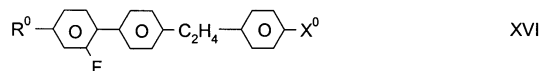
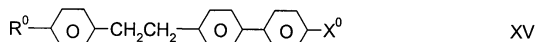
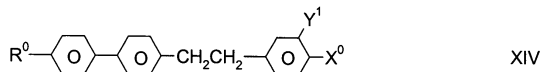
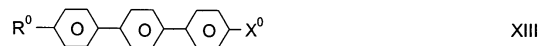
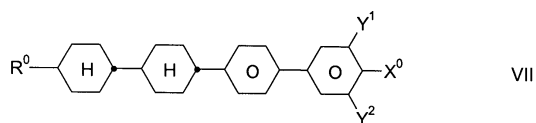
(72) Erfinder:
**Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim,
 DE; Schuler, Brigitte, 63762 Großostheim, DE**

(54) Bezeichnung: **Flüssigkristallines Medium und seine Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



sowie eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VII und XIII bis XVI



enthält,
 worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wo-

bei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, R⁰ n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen, X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und in Formel XVI F oder Cl, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H oder F, bedeuten, und die 1,4-Phenylenringe...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke und dieses Medium enthaltende Anzeigen.

[0002] Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflusst werden können. Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

[0003] Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

[0004] Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, daß die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

[0005] Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nichtlinearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.

[0006] Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

[0007] Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

[0008] Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

[0009] Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, daß je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

[0010] Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

[0011] Der Begriff MFK-Anzeigen umfaßt hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

[0012] Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "alter image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

[0013] Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

[0014] Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)

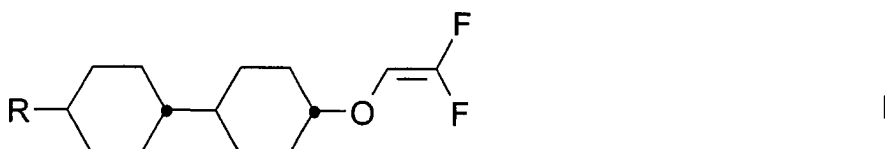
[0015] Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

[0016] Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen) ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

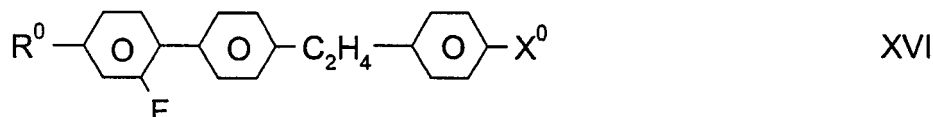
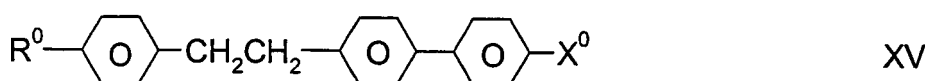
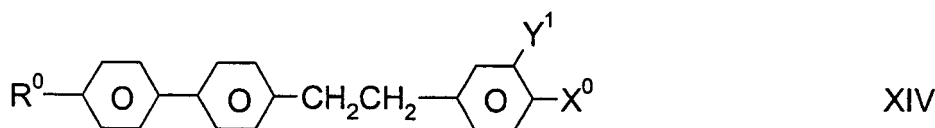
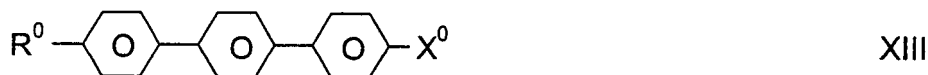
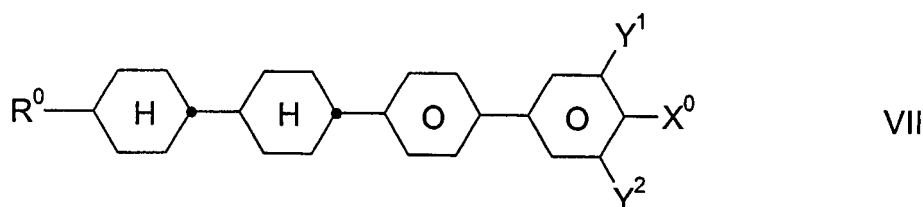
[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen.

[0018] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



sowie eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VII und XIII bis XVI



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

R⁰ n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen,

X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und in Formel XVI F oder Cl,

Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H oder F,

bedeuten,

und die 1,4-Phenylenringe in Formel XIII durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können.

[0020] Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

[0021] Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

[0022] Falls R in den Verbindungen der Formel I einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy oder Tetradecyloxy.

[0023] Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2- (= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

[0024] Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

[0025] Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch $-\text{O}-$ und eine durch $-\text{CO}-$ ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe $-\text{CO}-\text{O}-$ oder eine Oxycarbonylgruppe $-\text{O}-\text{CO}-$. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome.

[0026] Sie bedeuten demnach besonders Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetyloxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetyloxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

[0027] Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes $-\text{CH}=\text{CH}-$ und eine benachbarte CH_2 -Gruppe durch CO oder $\text{CO}-\text{O}$ oder $\text{O}-\text{CO}$ ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

[0028] Falls R einen einfach durch CN oder CF_3 substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF_3 ist in beliebiger Position.

[0029] Falls R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

[0030] Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymere.

[0031] Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

[0032] Verbindungen der Formel I mit S_A -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

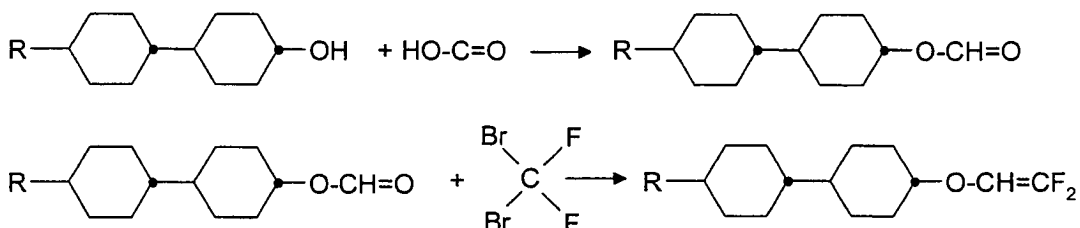
[0033] Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

[0034] Falls R einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CO}-\text{O}-$ ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carbo-

xy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

[0035] Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z.B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

[0036] Die erfindungsgemäßen Verbindungen lassen sich z.B. wie folgt herstellen:



[0037] Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere STN- oder MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

[0038] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

[0039] Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

[0040] Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z.B. ZLI-3119 weisen zwar vergleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein $\Delta\epsilon$ von nur +3.

[0041] Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60 °C auf.

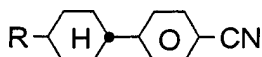
[0042] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20 °C und bevorzugt bis -30 °C, besonders bevorzugt bis -40 °C, Klärpunkte oberhalb 80°, vorzugsweise oberhalb 85°, besonders bevorzugt oberhalb 90 °C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 5$, vorzugsweise ≥ 7 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 2,0 V, vorzugsweise unterhalb 1,8 V, besonders bevorzugt < 1,6 V.

[0043] Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei

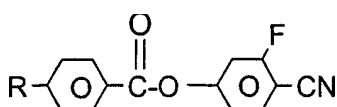
Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

[0044] Die Rotationsviskosität bei 20 °C ist vorzugsweise < 150 mPa·s, besonders bevorzugt < 130 mPa·s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

[0045] Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel



oder Ester der Formel



[0046] Außerdem hat sich gezeigt, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I einen höheren Klärpunkt und höheres $\Delta\epsilon$ aufweisen als analoge Mischungen enthaltend Cyanophenylcyclohexane der o.g. Formel. Im Vergleich zu den letztgenannten Mischungen weisen die erfindungsgemäßen Mischungen außerdem ein kleineres Δn auf, was für viele Anwendungen vorteilhaft ist.

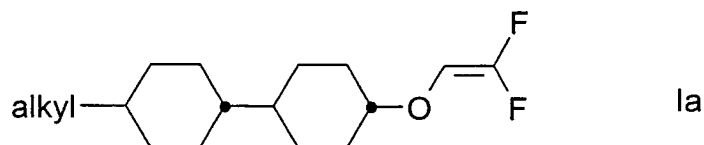
[0047] Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

[0048] Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d.h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5–95 %, vorzugsweise 10–60 % und besonders bevorzugt im Bereich von 13–50 %.

[0049] Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

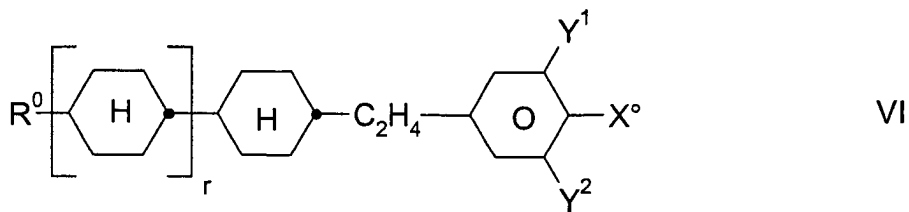
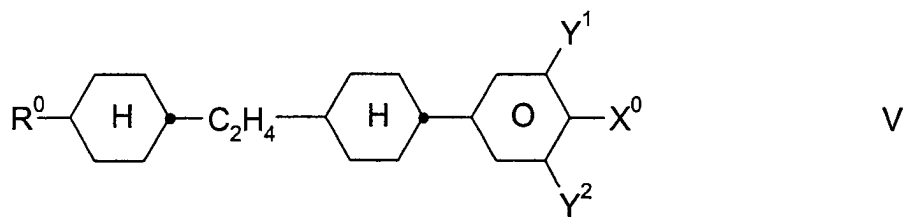
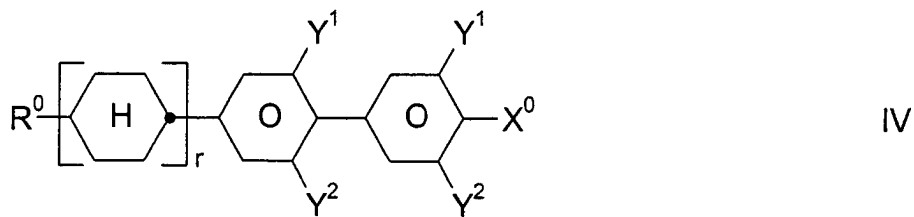
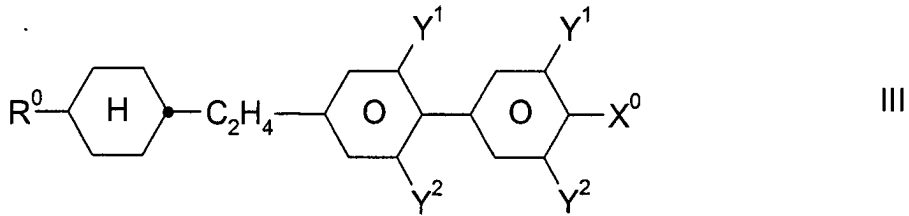
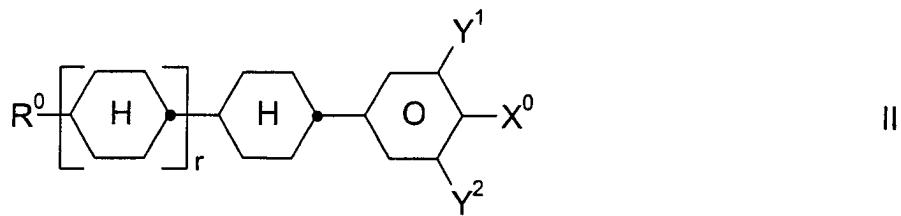
[0050] Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

– Verbindung der Formel I ist ein Difluorvinylether der Formel Ia,



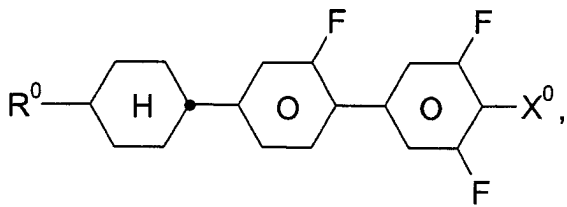
worin alkyl ein Alkylrest mit 1–8 C-Atomen ist;

– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VI:

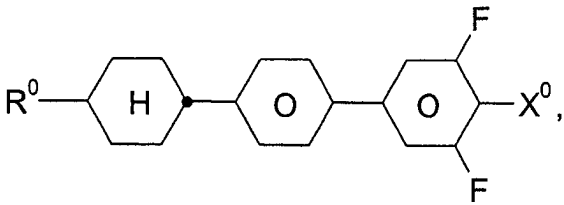


worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:
 R^0 : n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen
 X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,
 Y^1 und Y^2 : jeweils unabhängig voneinander H oder F
 r : 0 oder 1.

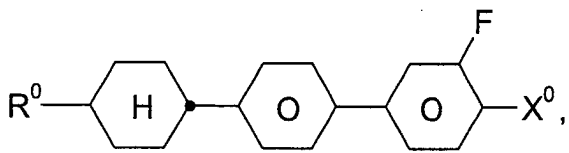
[0051] Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



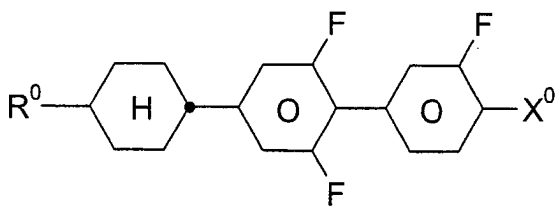
IVa



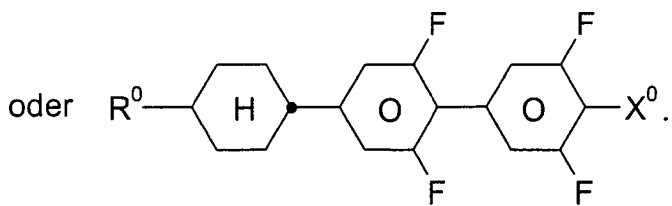
IVb



IVc

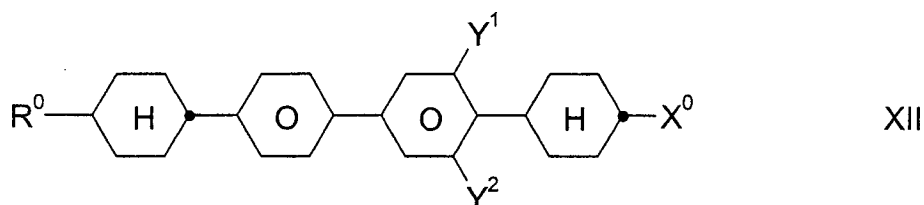
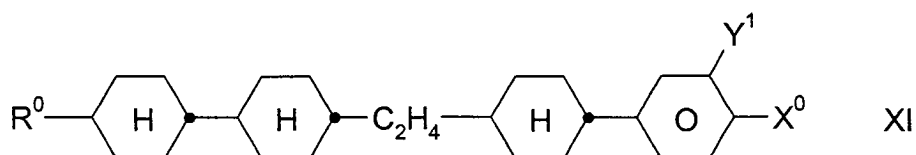
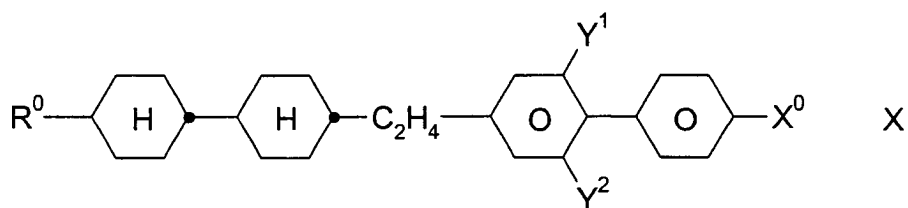
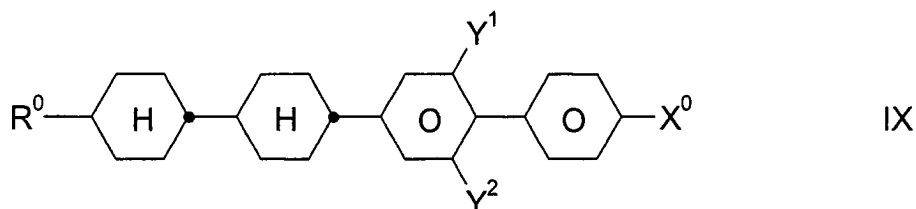
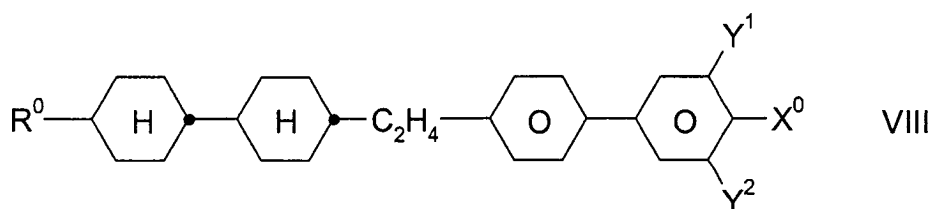


IVd



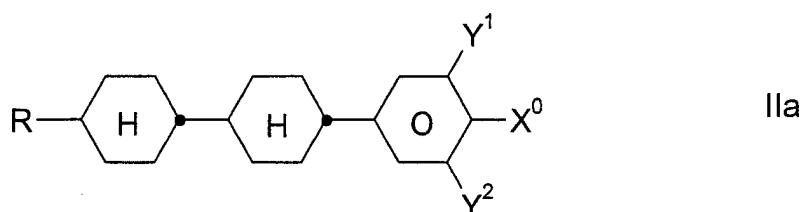
IVe

– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln VIII bis XII:



worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben, vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$, Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeutet.

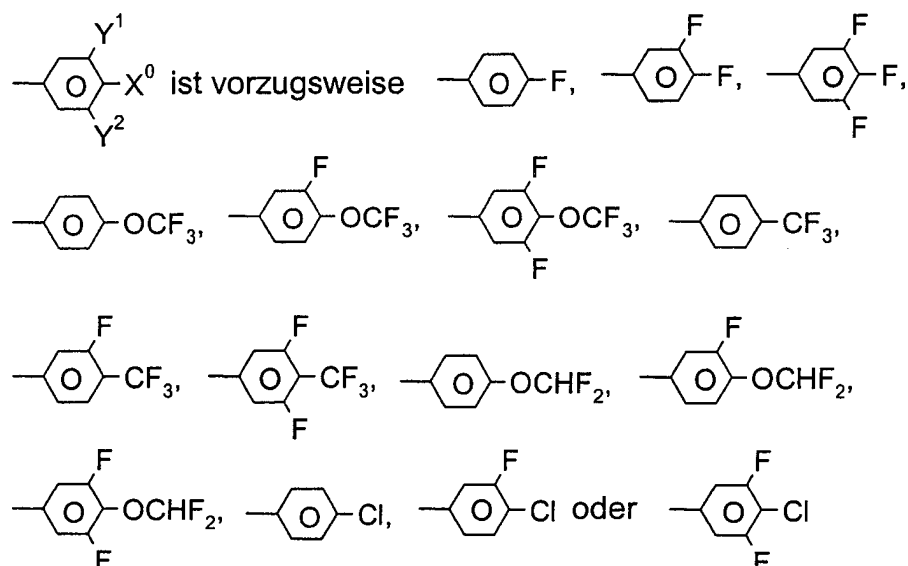
– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa:



– Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VI zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%;

– der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-%;

– der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VI im Gesamtgemisch beträgt 30 bis 70 Gew.-%



- das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V oder VI
- R⁰ ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen
- das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis VI
- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI) ist vorzugsweise 1 :10 bis 10:1.
- Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XII.

[0052] Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III, IV, V und/oder VI zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Bevorzugt sind insbesondere Mischungen, die neben ein oder mehreren Verbindungen der Formel I ein oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthalten, insbesondere Verbindungen der Formel IVa, worin X⁰ F oder OCF₃ bedeutet. Die Verbindungen der Formeln I bis VI sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

[0053] Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2-5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0054] Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0055] Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigen Fluor, d.h. Fluormethyl, 2-Fluorethyl, 3-Fluorpropyl, 4-Fluorbutyl, 5-Fluorpentyl, 6-Fluorhexyl und 7-Fluorheptyl. Andere Positionen des Fluors sind jedoch nicht ausgeschlossen.

[0056] Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

[0057] Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R⁰ und X⁰ können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k₃₃ (bend) und k₁₁ (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k₃₃/k₁₁ im Vergleich

zu Alkyl- und Alkoxyresten.

[0058] Eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

[0059] Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V und/oder VI und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

[0060] Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung ist jedoch in der Regel umso größer je höher die Gesamtkonzentration an Verbindungen der Formeln I bis XII ist.

[0061] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VI (vorzugsweise II, III und/oder IV, insbesondere IVa), worin X^0 F, OCF_3 , OCHF_2 , F, $\text{OCH}=\text{CF}_2$, $\text{OCF}=\text{CF}_2$ oder $\text{OCF}_2-\text{CF}_2\text{H}$ bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I und der Formel IVa zeichnen sich durch ihre niedrigen Schwellenspannungen aus.

[0062] Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

[0063] Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

[0064] Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in 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. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

[0065] Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

[0066] C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

[0067] V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,5fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta\epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

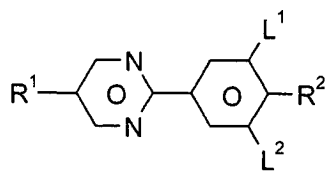
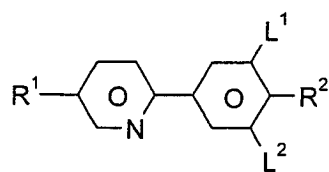
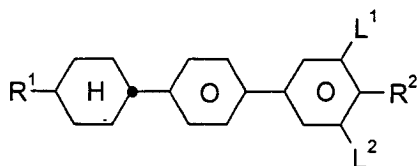
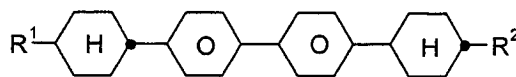
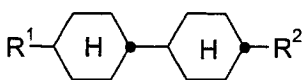
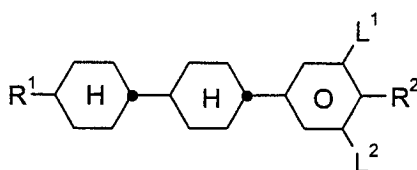
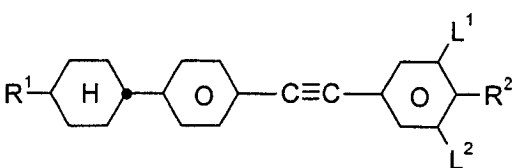
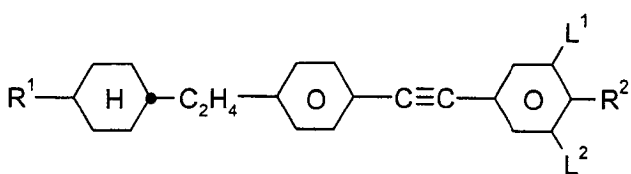
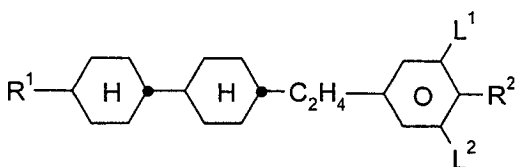
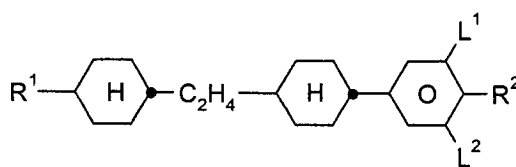
[0068] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ und $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grund-

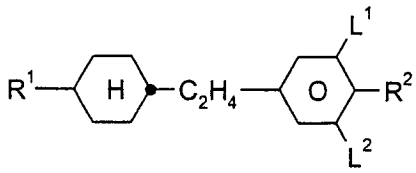
körper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹ und L²:

Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ²	R ¹	R ²	L ¹	L ²
nm	C _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
nOm	C _n H _{2n+1}	OC _m H _{2m+1}	H	H
nO.m	OC _n H _{2n+1}	C _m H _{2m+1}	H	H
n	C _n H _{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C _n H _{2n+1}	CN	H	F
nF	C _n H _{2n+1}	F	H	H
nOF	OC _n H _{2n+1}	F	H	H
nCl	C _n H _{2n+1}	Cl	H	H
nF.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F
nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	F	F
nCF ₃	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	H
nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H
rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	CN	H	H
rEsN	C _r H _{2r+1} -O-C _s H _{2s} -	CN	H	H
nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H
nOCCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F

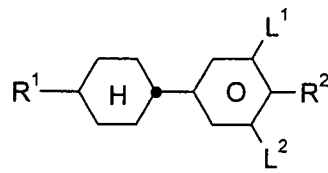
[0069] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A:

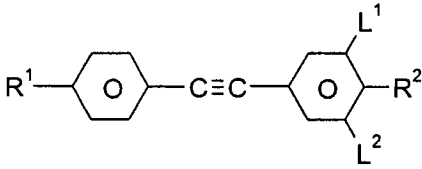
**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP**



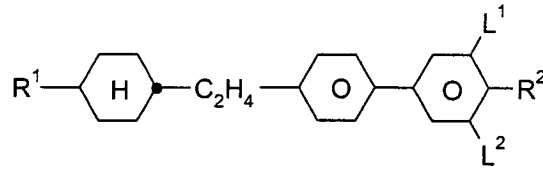
EPCH



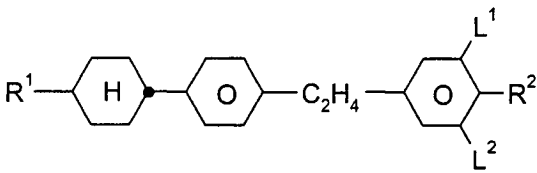
PCH



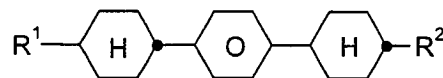
PTP



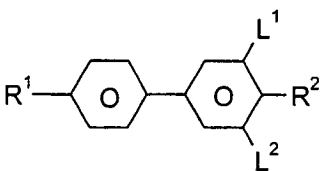
BECH



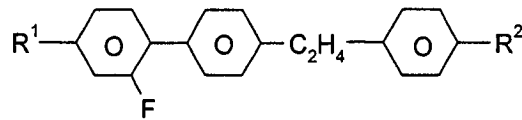
EBCH



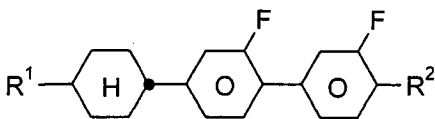
CPC



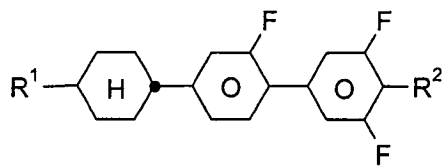
B



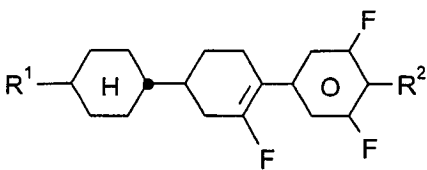
FET-nF



CGG

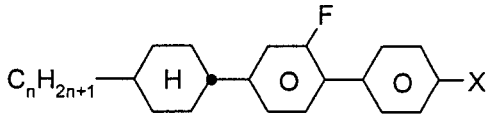
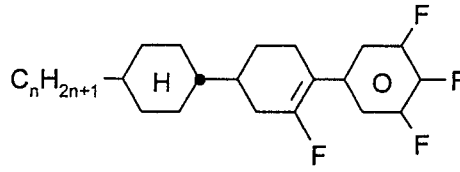
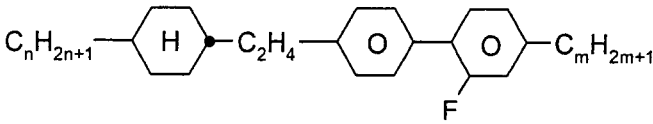
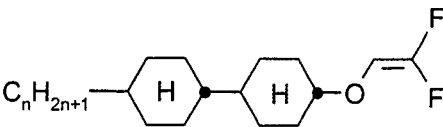
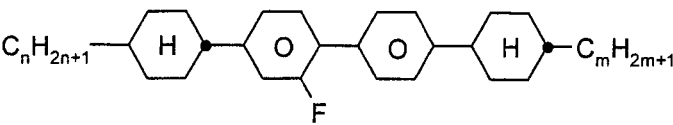
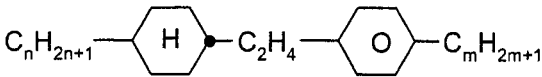
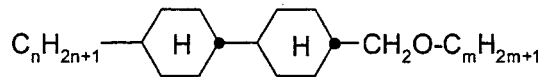
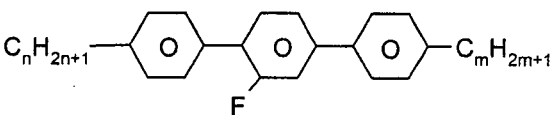
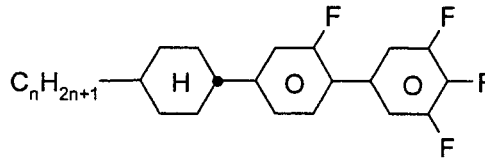
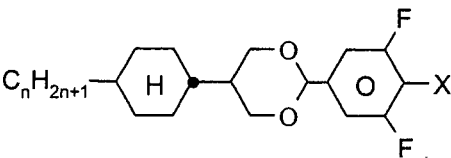
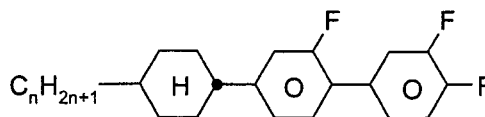


CGU

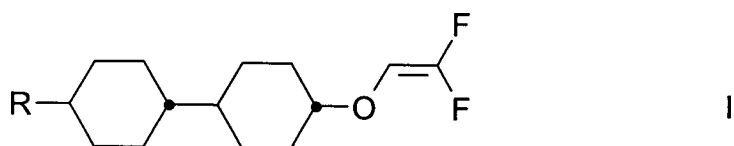


CFU

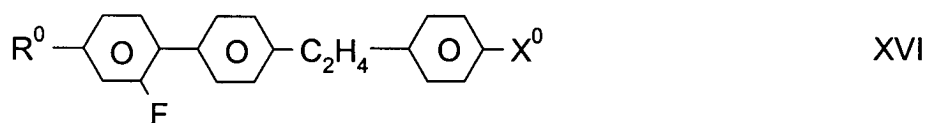
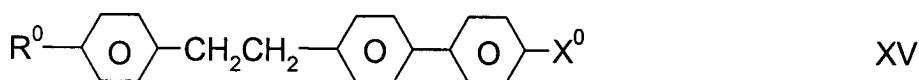
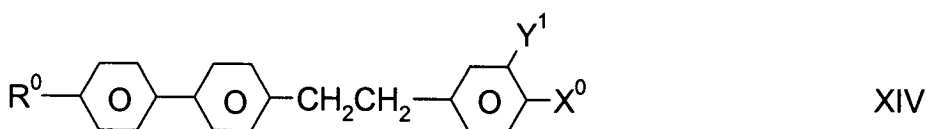
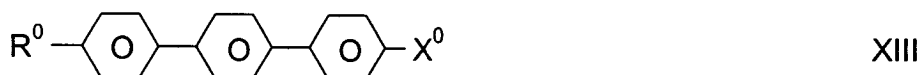
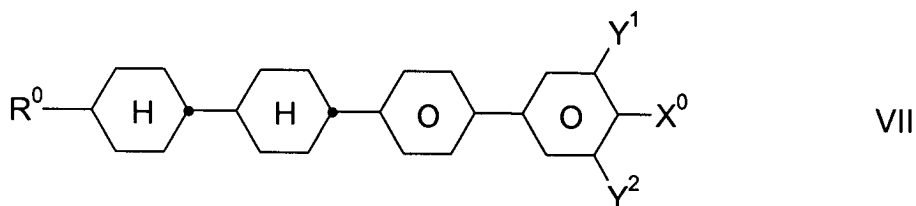
Tabelle B:

**BCH-n.Fm****CFU-n-F****Inm****CC-n-OXF****CBC-nmF****ECCP-nm****CCH-n1EM****T-nFm****CGU-n-F****CDU-n-X****CGG-n-F****Patentansprüche**

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



sowie eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VII und XIII bis XVI



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

R⁰ n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen,

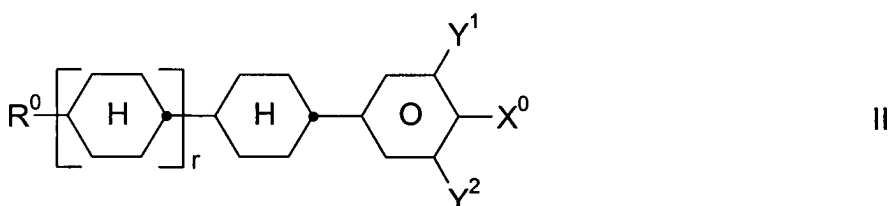
X⁰ F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, und in Formel XVI F oder Cl,

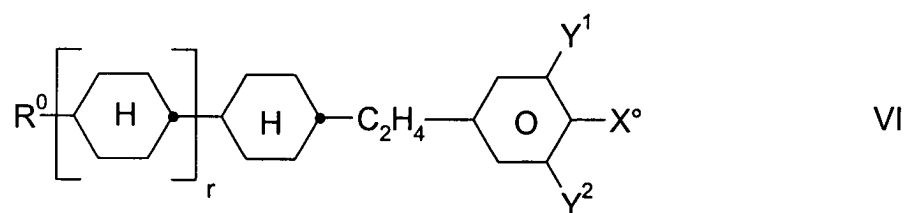
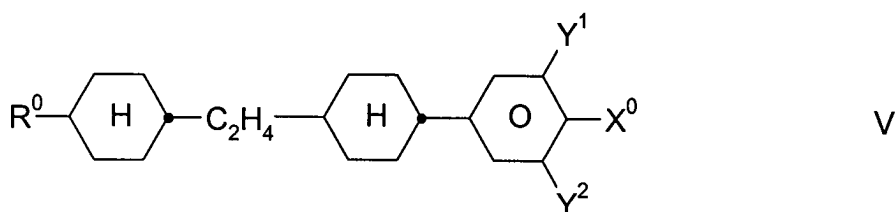
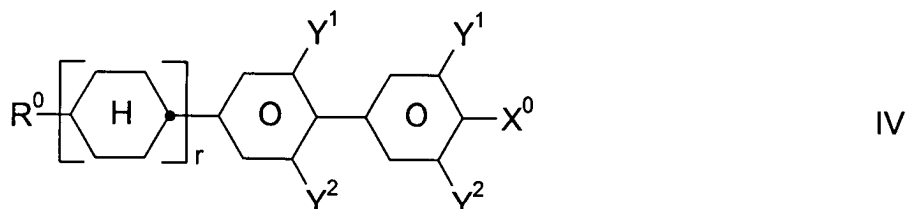
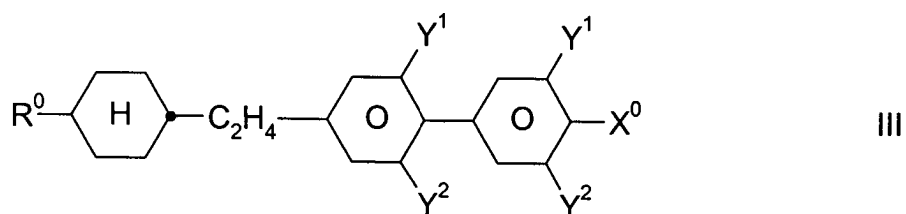
Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander H oder F,

bedeuten,

und die 1,4-Phenylenringe in Formel XIII durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III, IV, V und VI enthält:





worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 : n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen,

X^0 : F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,

Y^1 und Y^2 : jeweils unabhängig voneinander H oder F,

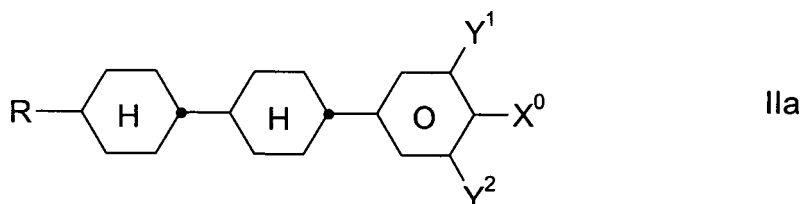
r : 0 oder 1.

3. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis VI zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

4. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 3 bis 80 Gew.-% beträgt.

5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VI im Gesamtgemisch 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

6. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine Verbindung der Formel IIa



enthält,

worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

7. Medium nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß X^0 F oder OCF_3 und Y^1 und Y^2 H oder F be-

deuten.

8. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung der Formel I R Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeutet.

9. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel VII und XIII X⁰ F oder OCF₃ bedeutet.

10. Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,4-Phenylenringe in Formel XIII ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert sind.

11. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach einem der Ansprüche 1 bis 10 für elektrooptische Zwecke.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen