



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C09K 19/30, 19/44</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/16398</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Oktober 1991 (31.10.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00694</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 1991 (12.04.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 40 12 033.3 13. April 1990 (13.04.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG[DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : RIEGER, Bernhard [DE/JP]; Wacore - Tamagawagakuen, 2834, Ootadaira, Naramachi, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa-pref. 227 (JP). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstraße 15, D-6101 Roßdorf (DE). COATES, David [GB/GB]; 87 Sopwith Crescent, Merley, Wimborne, Dorset BH21 3SW (GB). KURMEIER, Hans-Adolf [DE/DE]; Hinter der Schule 3a, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE). PLACH, Herbert [DE/DE]; Wingertsbergstr. 5, D-6100 Darmstadt (DE).</p>		
<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>		
<p>(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM</p> <p>(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <p style="margin-left: 400px;">(I)</p> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a liquid crystalline medium based on a mixture of polar compounds with a positive dielectric anisotropy which contains one or more compounds of the general formula (I) in which: L is H or F; X is F, Cl, CF₃, OCF₃ or OCHF₂ and R is alkyl, oxa-alkyl, fluoroalkyl or alkenyl with up to 7 c atoms.</p>		
<p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiv dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthält, worin L H oder F, X F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

5

Flüssigkristallines Medium

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

10

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 verdrillt nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("super-birefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

20
25

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

30

Viskosität aufweisen und in den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben. Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb

5 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 misch-

10 bar 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 verdrillt nematischer

15 Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner

20 Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, breiten nematischen Phasen, relativ niedriger Doppelbrechung, sehr hohem spezifischen Widerstand guter UV- und Temperaturstabilität des Widerstands und geringem Dampfdruck erwünscht.

25 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

30 "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

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

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

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.

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.

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

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).

5

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 Winkel-
abhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren
bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht aus-
reichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristall-
mischungen [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 Wider-
stand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und
es kann das Problem der "after 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 akzep-
table 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. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik
genügen nicht den heutigen Anforderungen.

30

Bisher konnten flüssigkristalline Medien mit für die praktische Anwendung erforderlichen Werten für Doppelbrechung und Phasenbereich (z.B. Klärpunkt: $\geq 70^\circ$) nur mit Schwellenspannungen von ca. 1,8 Volt hergestellt werden, sofern auf Werte
5 um ca. 98 % für die Holding Ratio unter extremen Bedingungen (z.B. nach UV-Belastung) Wert gelegt wurde.

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

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

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

25

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.

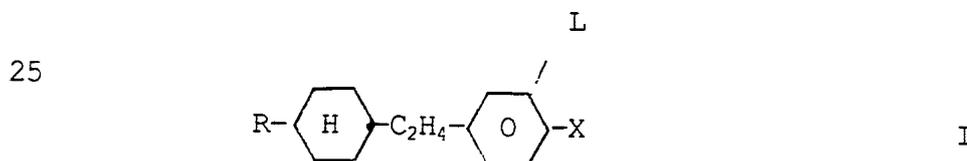
30

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
 5 eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

10 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.

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

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines
 20 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



enthält, worin L H oder F, X F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu
 30 7 C-Atomen bedeutet.

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.

10

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

15

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

20

Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie einem hohen konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z.B. ZLI-3119 weisen zwar vergleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein ν von nur +3.

25

Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf.

30

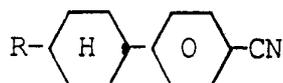
- Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei niedrigen Viskositäten bei tiefen Temperaturen (bei $-30\text{ °C} \leq 600$, vorzugsweise $\leq 550\text{ mPa}\cdot\text{s}$; bei $-40\text{ °C} \leq 1800$, vorzugsweise $\leq 1700\text{ mPa}\cdot\text{s}$) gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 3,5$, vorzugsweise $\geq 4,0$, Klärpunkte oberhalb 65° , vorzugsweise oberhalb 70° und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können.
- Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 90°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. 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 kleinerere 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.

Die Viskosität bei 20 °C ist vorzugsweise ≤ 25 mPa.s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 70°, insbesondere mindestens 80°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -30° bis +70°.

5

Messungen des "Capacity Holding-ration" (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

15



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

20

Die erzielten Schwellenspannungen $V_{10/0/20}$ sind im allgemeinen $\leq 1,6$ Volt und vorzugsweise im Bereich 1,4 bis 1,6 Volt.

Die erfindungsgemäßen Medien zeichnen sich neben ungewöhnlich weitem nematischen Phasenbereich auch durch außerordentlich hohe elastische Konstanten bei sehr günstigen Viskositätswerten aus, wodurch insbesondere bei Verwendung in STN-Anzeigen deutlich Vorteile gegenüber Medien aus dem Stand der Technik resultieren.

30

Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d.h. der Anteil dieser Verbindungen ist $\geq 25\%$, vorzugsweise $> 40\%$.

5

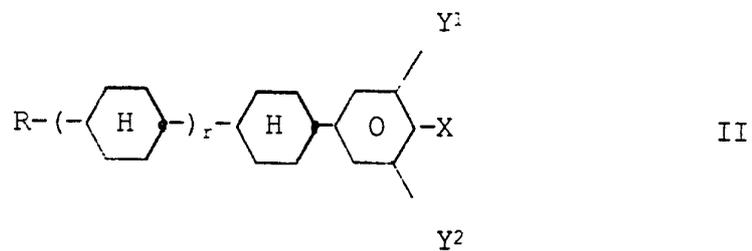
Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

10

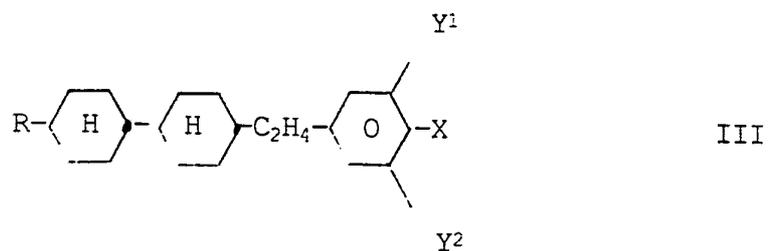
Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III und IV:

15

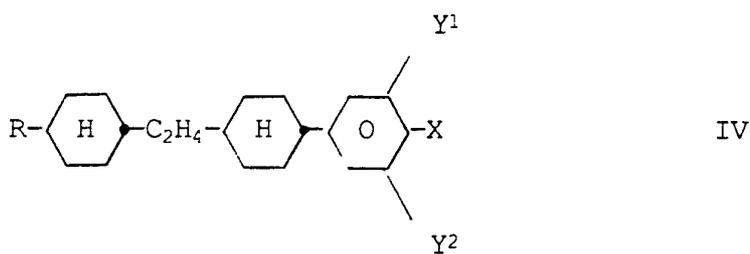


20



25

30



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

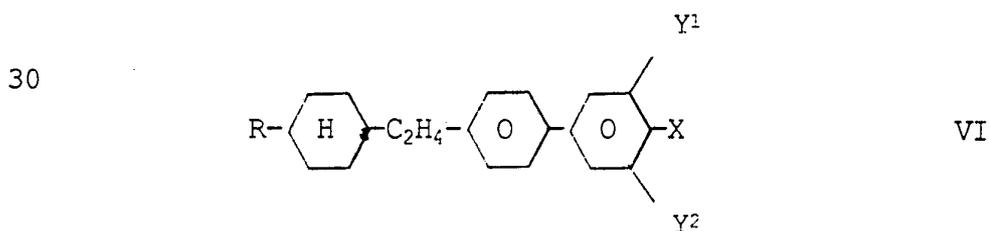
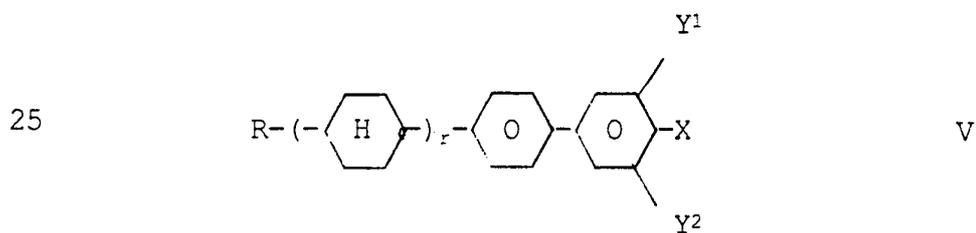
10 R: Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen

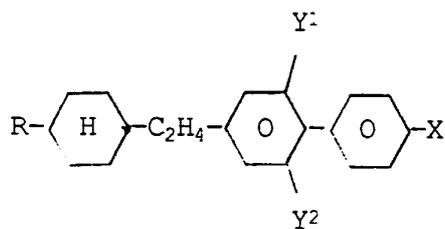
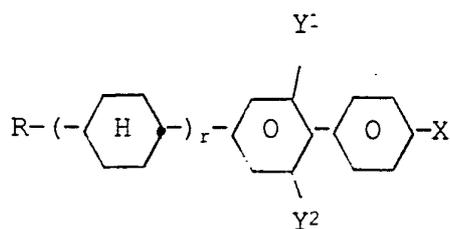
X: F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂

15 Y¹ und Y²: jeweils H oder F

r: 0 oder 1.

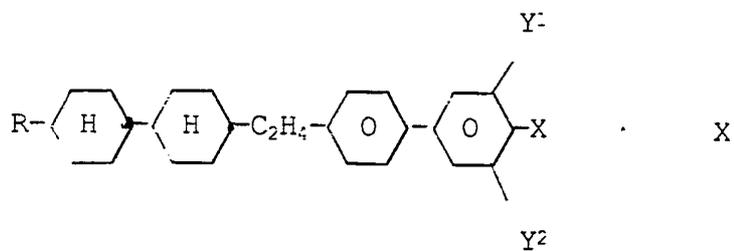
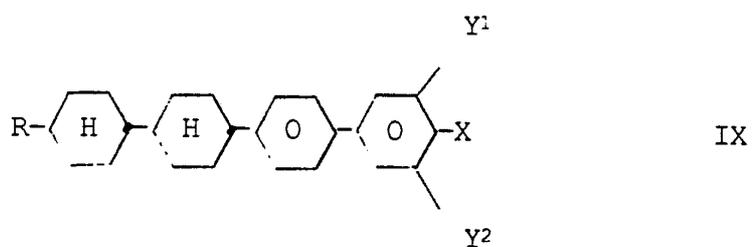
20 - Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII:

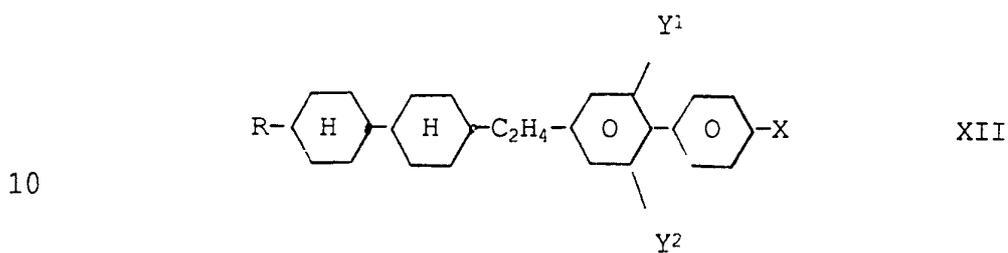
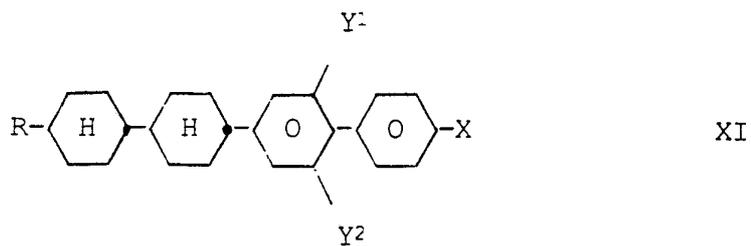




worin R, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

- 15 - Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel IX bis XII:





15
 worin R, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

15

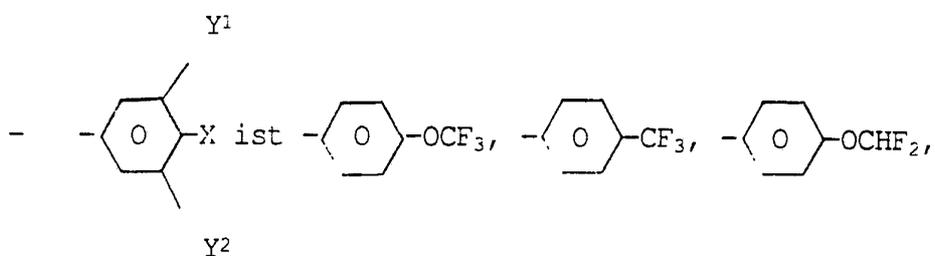
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IV zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%

20

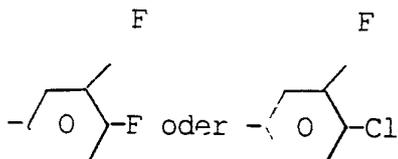
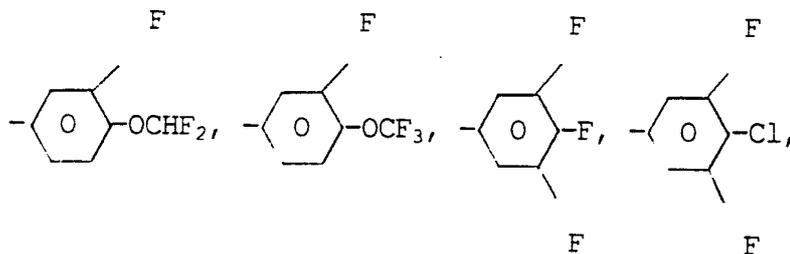
- der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-%

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

25



30



10 - das Medium enthält Verbindungen der Formeln II und III oder IV

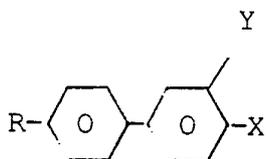
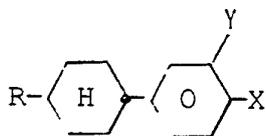
- R ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen

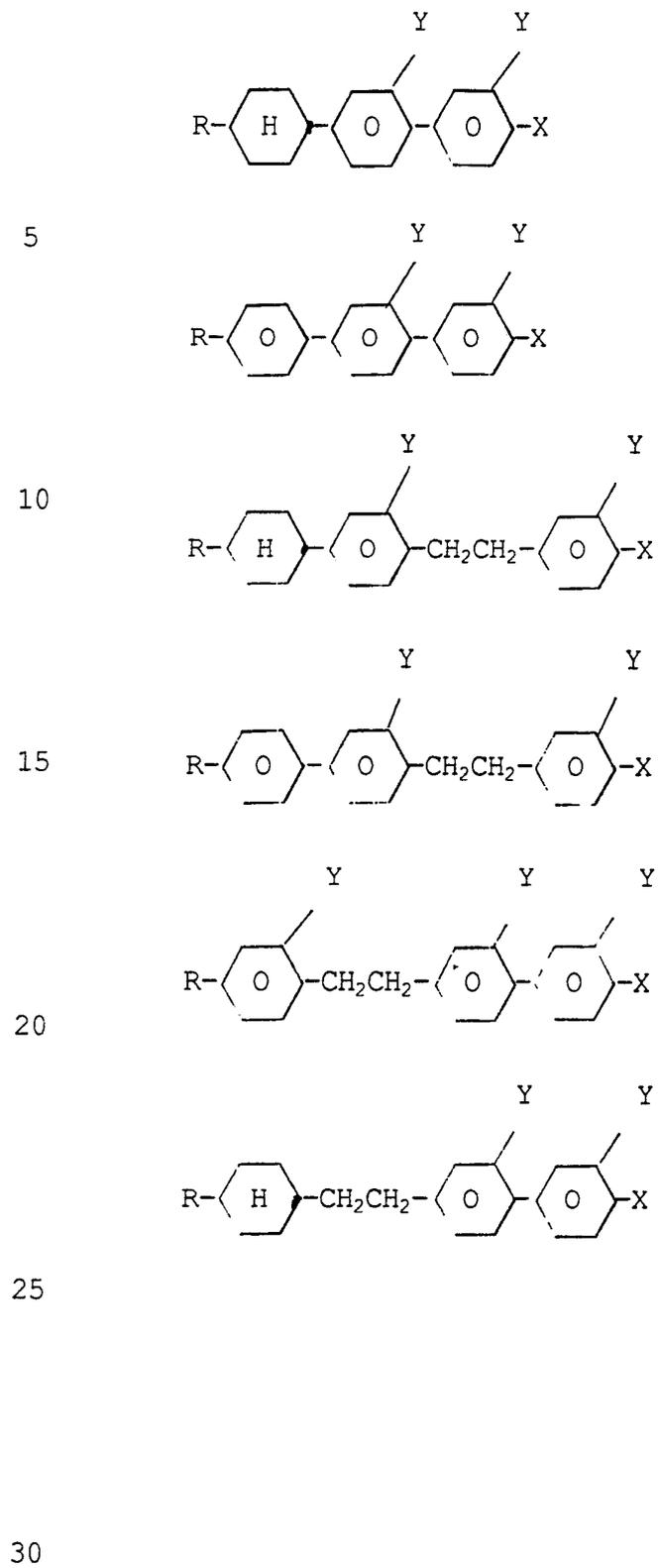
15

- das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis IV

20

- das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe:





- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV) ist vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1.
- Medium besteht im wesentlichen aus aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XII.

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 und/oder IV zu einer beträchtlichen Verbesserung der Ansprechzeiten und zu niedrigen Schwellenspannungen führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden. Die Verbindungen der Formeln I bis IV sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

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

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.

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.

Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R, X und Y 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 k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

5 Eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ in Z^1 bzw. Z^2 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.

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

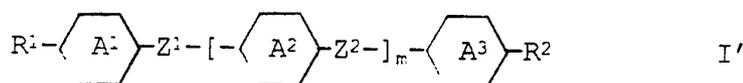
Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XII in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht kritisch. Die Gemische können daher eine oder mehrere weitere Komponenten enthalten
20 zwecks Optimierung verschiedener Eigenschaften. Der beobachtete Effekt auf die Ansprechzeiten und die Schwellenspannung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

25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II, III, V und/oder VII (vorzugsweise II und/oder III), worin X CF_3 , OCF_3 oder OCHF_2 bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteil-
30 haften Eigenschaften.

Für STN-Anwendungen enthalten die Medien vorzugsweise Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Formeln V bis VIII, worin X vorzugsweise OCHF_2 bedeutet.

5 Die erfindungsgemäßen Medien können ferner eine Komponente A enthalten bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5 der allgemeinen Formel I'

10



worin

15 R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl, n-Alkoxy, ω -Fluoralkyl oder n-Alkenyl mit bis zu 9 C-Atomen,

die Ringe A^1 , A^2 und A^3

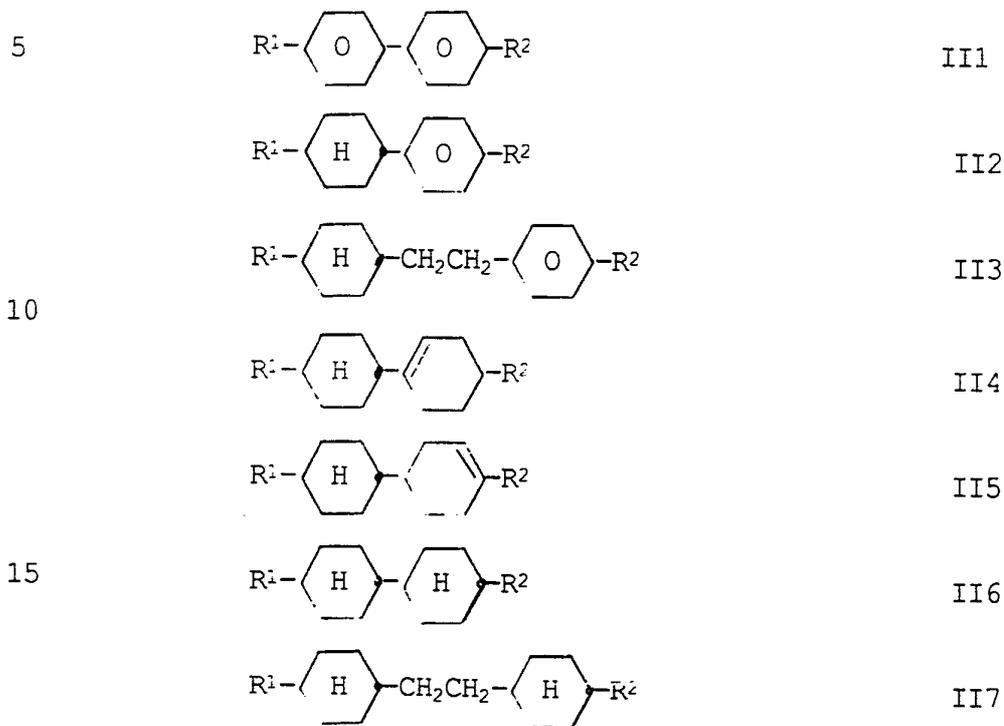
20 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen,

25 Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{C}\equiv\text{E}-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, oder eine Einfachbindung,

und

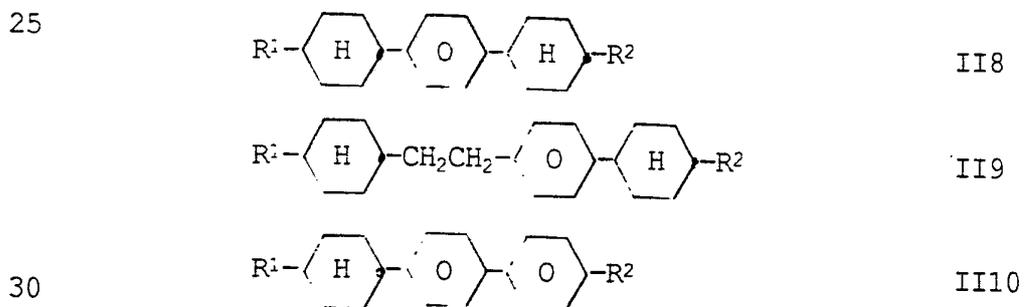
30 m 0, 1 oder 2 bedeutet.

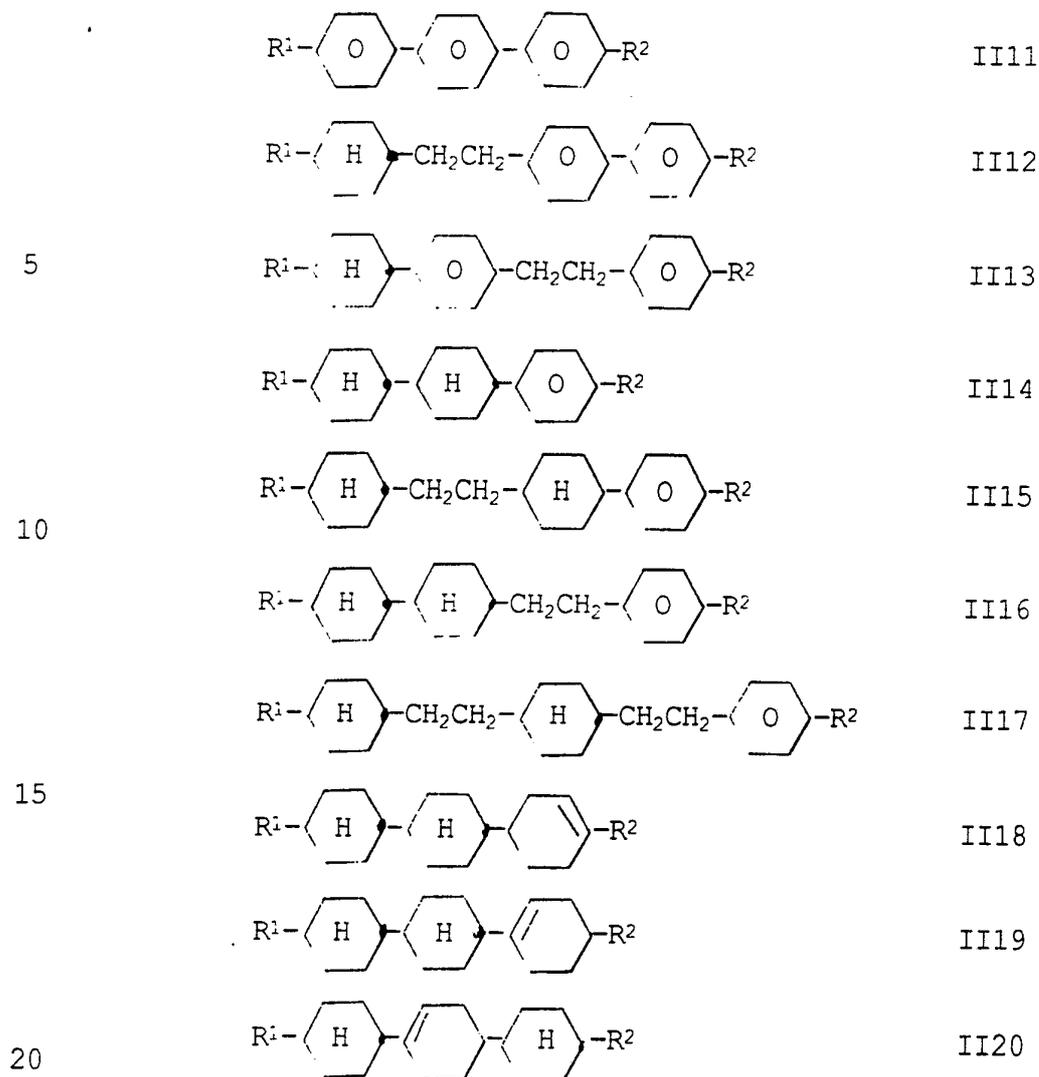
Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus III1 bis III7:



20 worin R¹ und R² die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben.

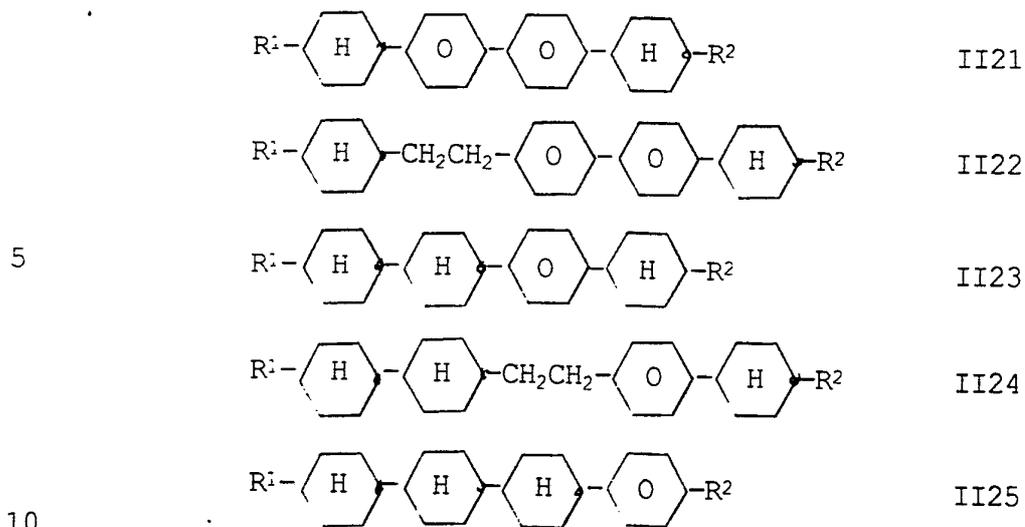
Vorzugsweise enthält Komponente A zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus III8 bis III20:





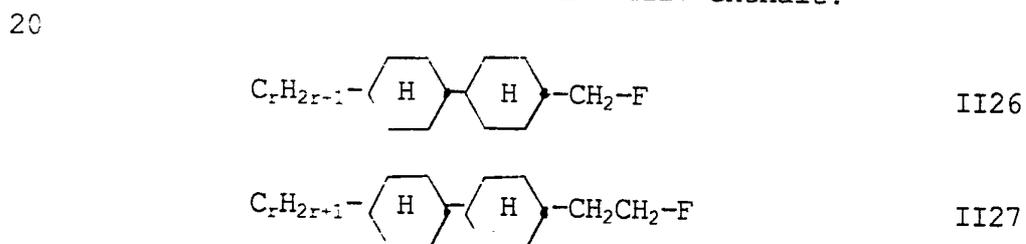
worin R¹ und R² die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben
 und die 1,4-Phenylengruppen in II8 bis II17 jeweils
 25 unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach
 substituiert sein können.

Ferner enthält Komponente A vorzugsweise zusätzlich eine oder
 mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
 30 II21 bis II25 enthält:



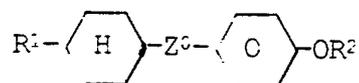
worin R¹ und R² die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II21 bis II25 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Schließlich sind derartige Mischungen bevorzugt, deren Komponente A eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II26 und II27 enthält:



25 worin C_rH_{2r-1} eine geradkettige Alkylgruppe mit bis zu 7 C-Atomen ist.

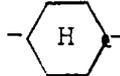
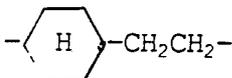
30 In einigen Fällen erweist sich der Zusatz von Verbindungen der Formel



worin

R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben

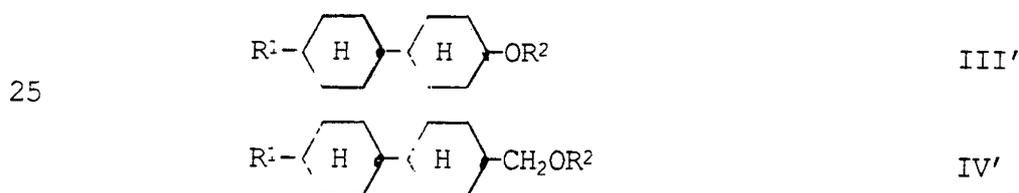
5 und

z^o eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,  oder
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

10 bedeutet,

zur Unterdrückung smektischer Phasen als vorteilhaft, obwohl
 hierdurch der spezifische Widerstand erniedrigt werden kann.
 Zur Erzielung von für die Anwendung optimaler Parameterkombi-
 15 nationen kann der Fachmann leicht feststellen, ob und falls
 ja in welcher Menge diese Verbindungen zugesetzt sein können.
 Normalerweise werden weniger als 15 %, insbesondere 5-10 %
 verwendet.

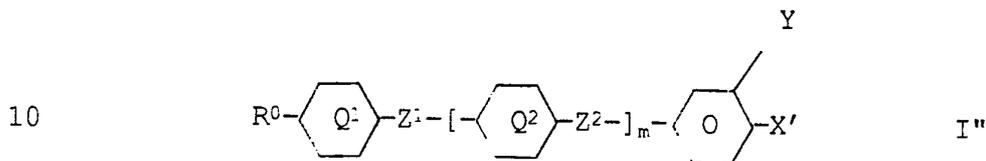
20 Ferner bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen, die eine
 oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend
 aus III' und IV' enthalten:



worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben.

30

Die Art und Menge der polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie ist an sich nicht kritisch. Der Fachmann kann unter einer großen Palette bekannter und in vielen Fällen auch kommerziell verfügbarer Komponenten und Basisgemische in einfachen Routineversuchen geeignete Materialien auswählen. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel I''



worin Z¹, Z² und m die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben, Q¹ und Q² jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 3-Fluor-1,4-phenylen- oder einer der Reste Q¹ und Q² auch trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,4-Cyclohexenylen bedeutet,

20 R⁰ n-Alkyl, n-Alkenyl, n-Alkoxy oder n-Oxaalkyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen, Y H oder F und X' CN, Halogen, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform basieren die erfindungsgemäßen Medien für STN- oder TN-Anwendungen auf Verbindungen der Formel I'' worin X' CN bedeutet. Es versteht sich, daß auch kleinere oder größere Anteile von anderen Verbindungen der Formel I'' (X' ≠ CN) in Frage kommen. Für MFK-Anwendungen enthalten die erfindungsgemäßen Medien vorzugsweise nur bis

zu ca. 10 % an Nitrilen der Formel I" (vorzugsweise jedoch keine Nitrile der Formel I", sondern Verbindungen der Formel I' mit X' = Halogen, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂). Diese Medien basieren vorzugsweise auf den Verbindungen der Formeln II bis XII.

Der Aufbau der erfindungsgemäßen STN- bzw. 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.

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.

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.

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.

5

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_B eine smektisch B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

10

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 2,5-fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ 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 $d \Delta n$ -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.

20

25

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozent.

30

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 Rest C_nH_{2n+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 Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 , L^2 und L^3 :

	Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
15	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
20	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	H
	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F	H
25	nOmFF	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	F	F	H
	nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
	nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H	H
	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
30	nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H	H

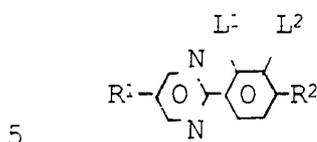
	Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ² , L ³	R ¹	R ²	L ¹	L ²	L ³
	nS	C _n H _{2n+1}	NCS	H	H	H
5	rVsN	C _r H _{2r+1} -CH=CH-C _s H _{2s} -	CN	H	H	H
	rEsN	C _r H _{2r+1} -O-C _s H _{2s} -	CN	H	H	H
	nNF	C _n H _{2n+1}	CN	F	H	H
	nAm	C _n H _{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H	H
10	nF.F.F	C _n H _{2n+1}	F	H	F	F
	nCl.F.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F	F
	nCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	CF ₃	H	F	F
	nOCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F	F
	nOCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	F	F
15	nOCF ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	H	F	H

20

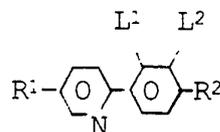
25

30

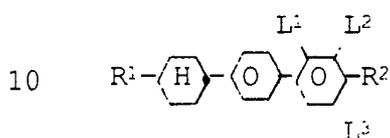
Tabelle A:



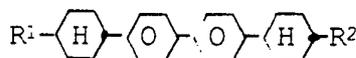
PYP



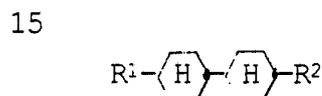
PYRP



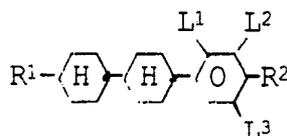
BCH



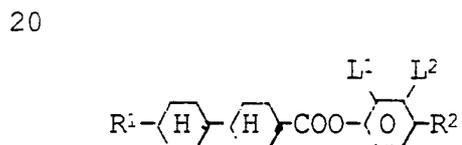
CBC



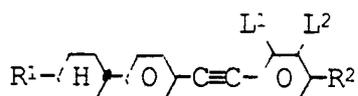
CCH



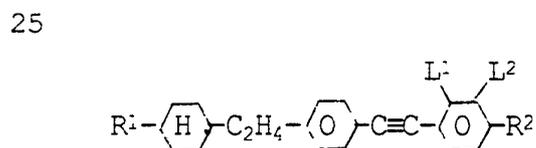
CCP



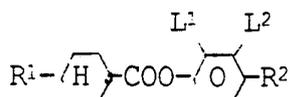
CP



CPTP

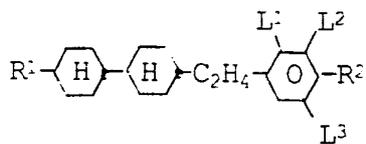


CEPTP

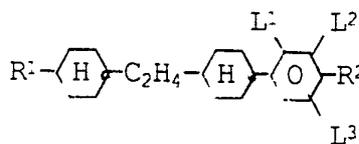


D

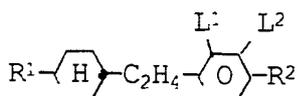
30



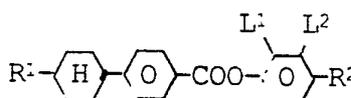
5 **ECCP**



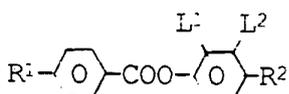
CECP



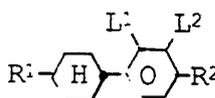
10 **EPCH**



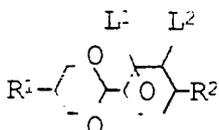
HP



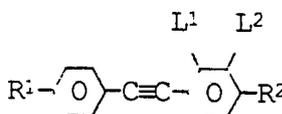
15 **ME**



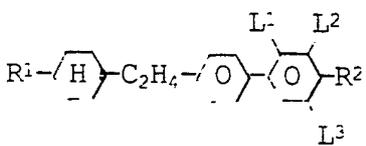
PCH



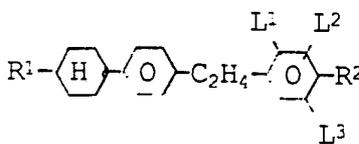
20 **PDX**



PTP

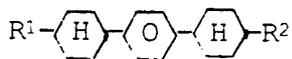


25 **BECH**



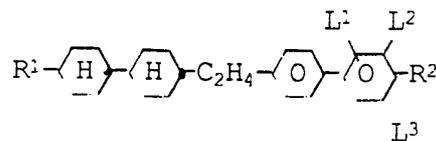
EBCH

30

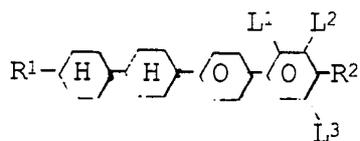


5

CPC

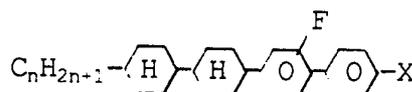


CCEB

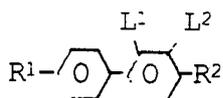


10

CCB

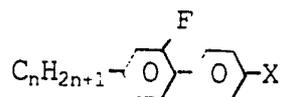


CCB-n.FX



15

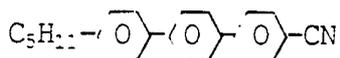
B



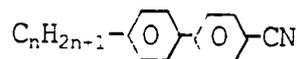
B-n.FX

Tabelle B:

20

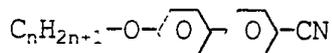


T15



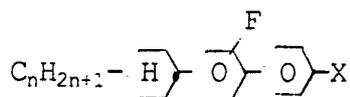
K3n

25

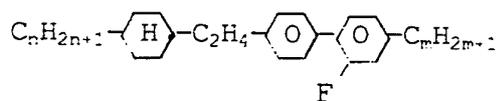


M3n

30



BCH-n.FX



Inm

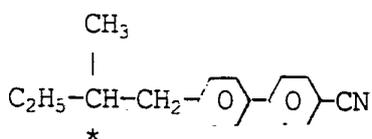
5



10

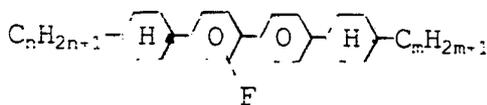
C-nm

C15



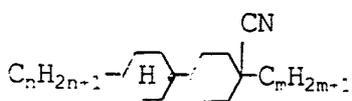
15

CB15



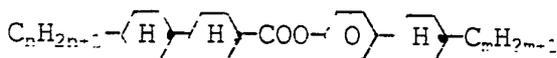
20

CBC-nmF



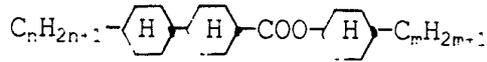
25

CCN-nm

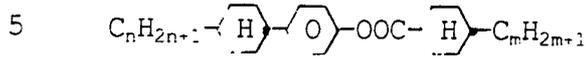


30

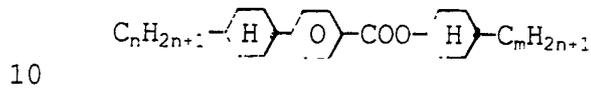
CCPC-nm



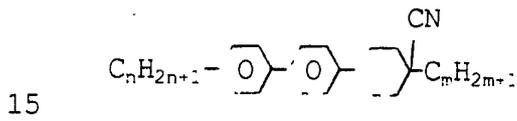
CH-nm



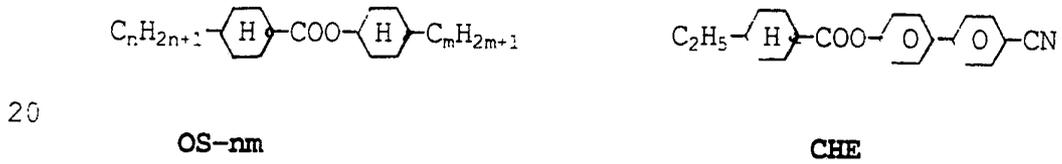
HD-nm



HH-nm

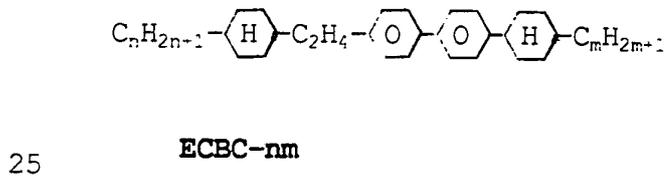


NCB-nm

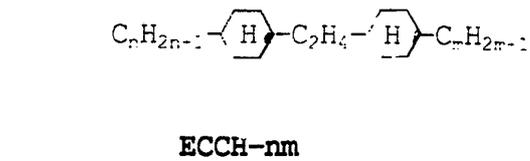


OS-nm

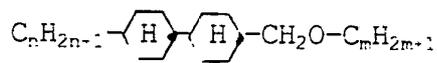
CHE



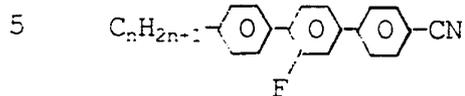
ECBC-nm



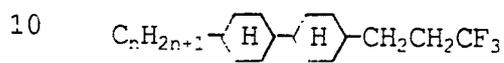
ECCH-nm



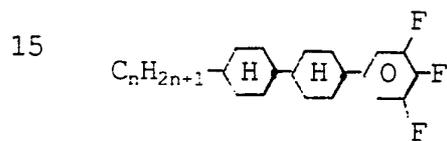
CCH-n1Em



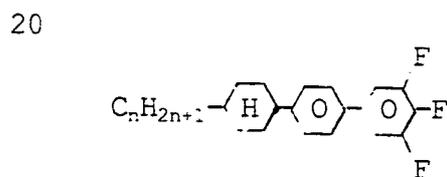
T-nFn



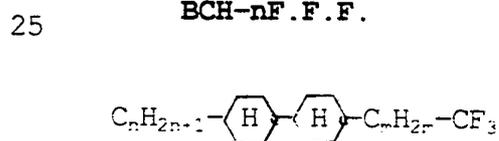
CCH-n₂CF₃



CCP-nF.F.F.



BCH-nF.F.F.



CCH-nmCF₃

30

Beispiel 1

	PCH-5	5 %
	PCH-3	8 %
5	EPCH-5F.F	10 %
	EPCH-7F.F	10 %
	CCP-20CF ₂ .F	8 %
	CCP-30CF ₂ .F	13 %
	CCP-40CF ₂ .F	6 %
10	CCP-50CF ₂ .F	12 %
	BCH-32	6 %
	BCH-52	6 %
	CCPC-33	3 %
	CCPC-34	3 %
15	CCPC-35	3 %
	BCH-3F.F	7 %

Beispiel 2

20	PCH-7F	10 %
	EPCH-5F.F	9 %
	EPCH-7F.F	8 %
	CCP-20CF ₃	9 %
25	CCP-30CF ₃	12 %
	CCP-40CF ₃	7 %
	CCP-50CF ₃	12 %
	BCH-3F.F	12 %
	BCH-5F.F	10 %
30	BCH-3.FCF ₃	5 %
	CCB-3.FF	3 %
	CCB-5.FF	3 %

Beispiel 3

	EPCH-3F.F	10 ‰
	EPCH-5F.F	8 ‰
5	B-3F.F	8 ‰
	B-5F.F	7 ‰
	CCP-2F.F	15 ‰
	CCP-3F.F	12 ‰
	CCP-5F.F	12 ‰
10	BCH-3F.F	10 ‰
	BCH-5F.F	10 ‰
	CCEB-3F.F	4 ‰
	CCEB-5F.F	4 ‰

15 Beispiel 4

	EPCH-3Cl.F	5 ‰		
	EPCH-5Cl.F	5 ‰		
	PCH-5F	11 ‰	F_c	= 66 °C
20	PCH-7F	13 ‰	Δn	= 0,08
	CCP-20CF ₃	9 ‰	n_{20}	= 14 mPa.s
	CCP-30CF ₃	12 ‰	V_{th}	= 1,6 V
	CCP-40CF ₃	7 ‰		
25	CCP-50CF ₃	12 ‰		
	BCH-3.FCF ₃	5 ‰		
	BCH-5.FCF ₃	5 ‰		
	CCB-2.FF	3 ‰		
	BCH-5F.F	13 ‰		

30

Beispiel 5

	PCH-5F	10 ‰	T_c	= 65 °C
	PCH-7F	15 ‰	Δn	= 0,10
5	EPCH-7F.F	5 ‰	V_{tr}	= 1,7 V
	EPCH-5F.F	5 ‰		
	CCP-20CF ₃	9 ‰		
	CCP-30CF ₃	12 ‰		
10	CCP-50CF ₃	12 ‰		
	BCH-3F.F	13 ‰		
	BCH-30CF ₂ .F	8 ‰		
	BCH-3.FOCF ₂	7 ‰		
	CCB-3.FF	4 ‰		

15

Beispiel 6

	PCH-3Cl.F	12 ‰
	PCH-5Cl.F	10 ‰
20	EPCH-3F.F	10 ‰
	EPCH-5F.F	10 ‰
	CCP-3F.F	15 ‰
	CCP-5F.F	12 ‰
	BCH-3F.F	12 ‰
25	BCH-30CF ₃	8 ‰
	CCB-3.FF	3 ‰
	CCB-5FF	3 ‰
	CBC-33F	3 ‰
	CBC-55F	2 ‰

30

Beispiel 7

	PCH-5F	7 ‰	T_c	= 73 °C
	PCH-7F	15 ‰	Δn	= 0,10
5	EPCH-5F.F	7 ‰	V_{th}	= 1,7 V
	EPCH-5Cl.F	5 ‰		
	CCP-3F	6 ‰		
	CCP-5F	4 ‰		
	BCH-3F.F	11 ‰		
10	BCH-30CF ₃	11 ‰		
	CCB-3.FF	4 ‰		
	CCP-20CF ₃	6 ‰		
	CCP-30CF ₃	12 ‰		
15	CCP-50CF ₃	12 ‰		

Beispiel 8

	PCH-5F	11 ‰	T_c	= 70 °C
20	PCH-7F	12 ‰	Δn	= 0,09
	EPCH-5F.F	5 ‰	V_{th}	= 1,7 V
	EPCH-5Cl.F	5 ‰		
	CCP-3Cl.F	6 ‰		
	CCP-3F.F	6 ‰		
25	BCH-3F.F	10 ‰		
	BCH-5F.F	8 ‰		
	BCH-30CF ₃	5 ‰		
	CCB-3.FF	4 ‰		
	CCP-20CF ₃	9 ‰		
30	CCP-30CF ₃	12 ‰		
	CCP-40CF ₃	7 ‰		

Beispiel 9

	EPCH-5F.F	8,0 %	T (NI)	= 81 °C
	EPCH-7F.F	8,0 %	η_{20}	= 18 cSt
5	CCP-20CF ₃	8,0 %	Δn	= 0,079
	CCP-30CF ₃	12,0 %	V ₁₀	= 1,5 V
	CCP-40CF ₃	6,0 %		
	CCP-50CF ₃	12,0 %		
10	CCP-2F.F.F	5,0 %		
	CCP-3F.F.F	9,0 %		
	CCP-4F.F.F	5,0 %		
	CCP-5F.F.F	7,0 %		
	ECCP-3F.F	11,0 %		
15	ECCP-5F.F	9,0 %		

Beispiel 10

	EPCH-5F	6,0 %	T (NI)	= 75 °C
20	EPCH-7F	8,0 %	η_{20}	= 18 cSt
	CCP-2F.F	6,0 %	Δn	= 0,082
	CCP-3F.F	14,0 %	V ₁₀	= 1,4 V
	CCP-5F.F	11,0 %		
	CCP-2F.F.F	6,0 %		
25	CCP-3F.F.F	14,0 %		
	CCP-5F.F.F	12,0 %		
	CCP-3CF ₃ F.F	12,0 %		
	CCP-5CF ₃ .F.F	11,0 %		

Beispiel 11

	PECH-5F.F	7,0 %	T(NI)	= 72 °C
	PECH-7F.F	6,0 %	η_{20}	= 18 cSt
5	CCP-2F.F	10,0 %	Δn	= 0,088
	CCP-3F.F	10,0 %	V_{10} (1st)	= 1,60 V
	CCP-4F.F	8,0 %		
	CCP-5F.F	10,0 %		
10	CECP-2F.F	9,0 %		
	CECP-3F.F	8,0 %		
	CECP-5F.F	6,0 %		
	BCH-3F.F.F	12,0 %		
	BCH-3F.F.F	9,0 %		
15	BCH-5F.F.F	5,0 %		

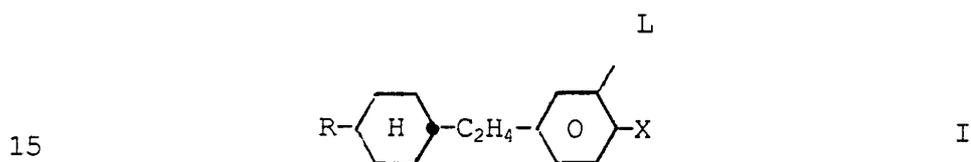
Beispiel 12

	EPCH-5F	5,0 %	T(NI)	= 68 °C
	EPCH-7F	6,0 %	Δn	= 0,097
20	CCP-2CF ₃ .F.F	8,0 %	V_{10}	= 1,45 V
	CCP-3CF ₃ .F.F	10,0 %		
	CCP-5CF ₃ .F.F	8,0 %		
	CCP-2Cl.F.F	10,0 %		
25	CCP-3Cl.F.F	8,0 %		
	CCP-5Cl.F.F	6,0 %		
	BCH-2F.F.F	9,0 %		
	BCH-3F.F.F	10,0 %		
	BCH-4F.F.F	8,0 %		
30	BCH-5F.F.F	12,0 %		

5

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

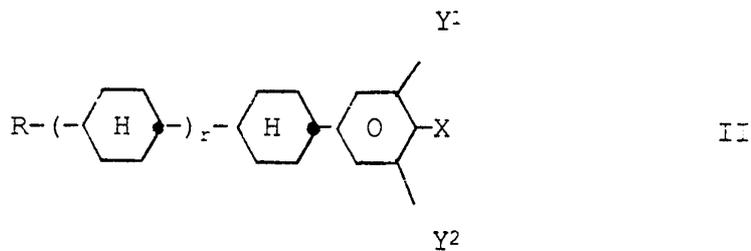


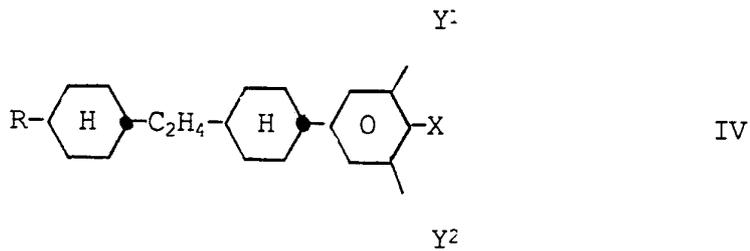
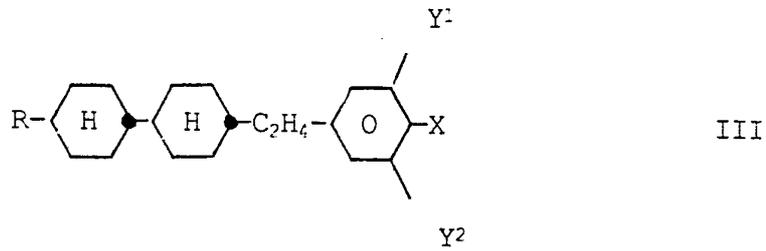
enthält, worin L H oder F, X F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂ und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.

20

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

25





worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

15

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

20

X: F, Cl, CF₃, OCF₃ oder OCHF₂

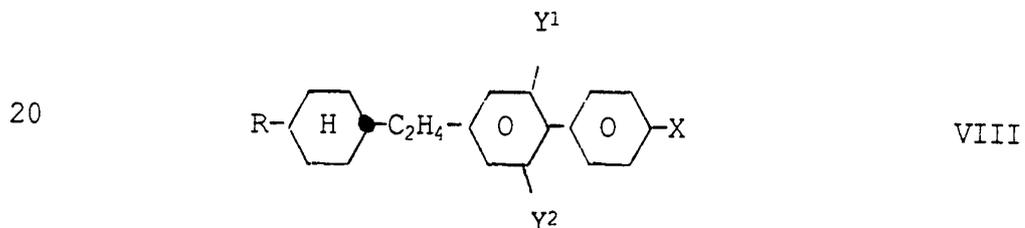
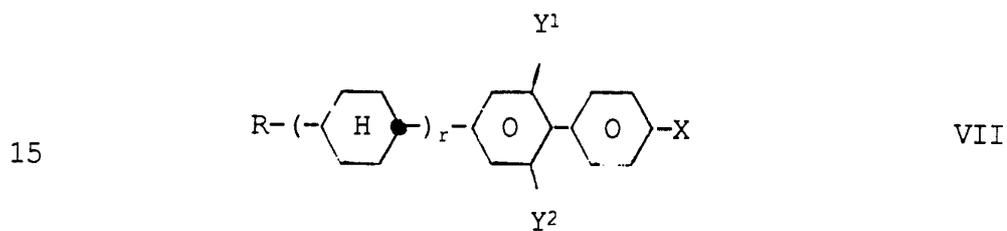
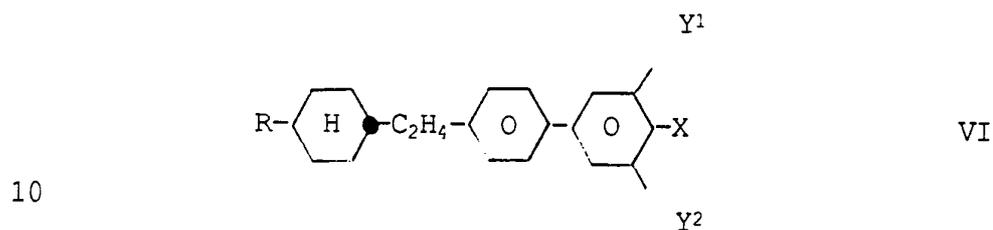
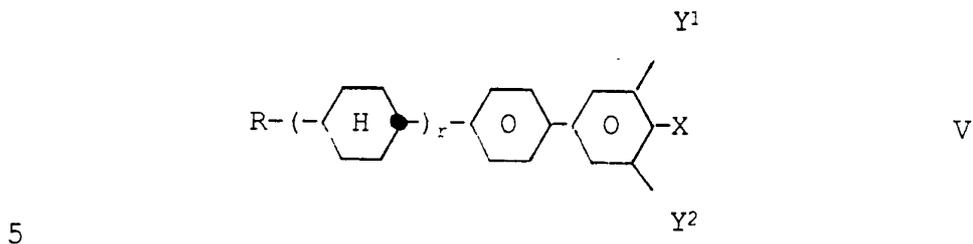
Y¹ und Y²: jeweils H oder F

r: 0 oder 1.

25

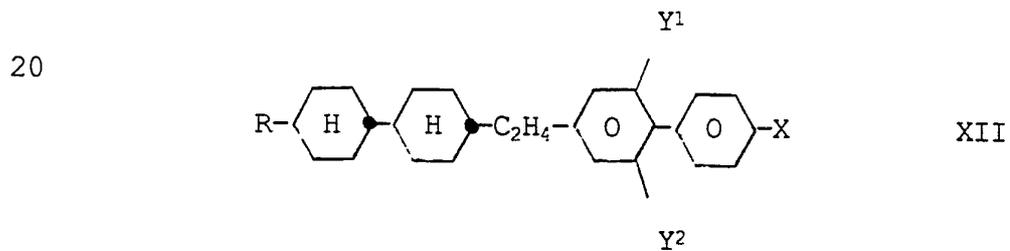
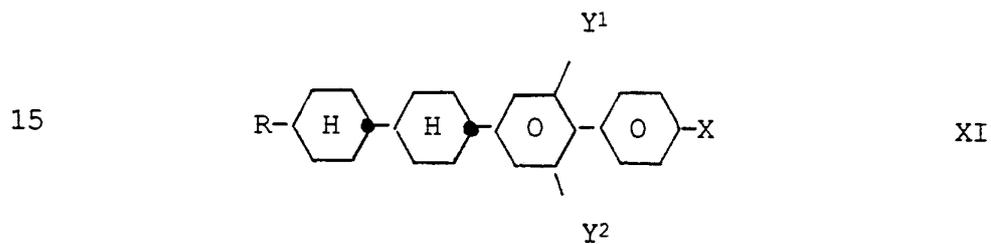
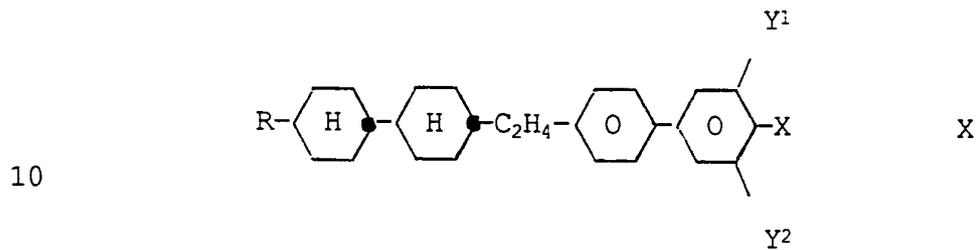
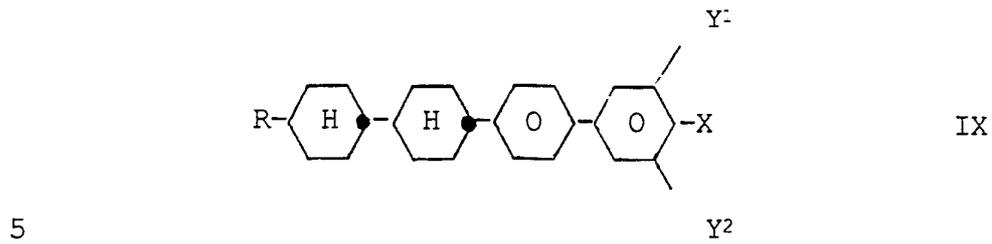
3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII enthält:

30



25 worin R, r, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

- 30 4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel IX bis XII enthält:



25 worin R, X, Y¹ und Y² jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

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

6. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-% beträgt.
- 5 7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis IV im Gesamtgemisch 30 bis 70 Gew.-% beträgt.
- 10 8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XII besteht.
- 15 9. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.
10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00694

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁵				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl. ⁵ C 09 K 19/30, C 09 K 19/44				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
Int. Cl. ⁵	C 09 K/			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
X	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30 December 1986 see column 1, lines 6-8; page 3; page 7, examples 3-6; claims 1,4,9 ---	1-3,6		
X	DE, A, 3233641 (DAINIPPON) 24 March 1983 see page 4, lines 4-16; table 1; page 9, lines 1-23; examples 1-4 ---	1,9,10		
X	WO, A, 8504874 (MERCK) 7 November 1985 see page 3, line 11 - page 4, line 8; page 5, lines 6-12; page 7, line 27 - page 8, line 3; page 12, lines 26-31; page 19, lines 9-24; page 20, lines 1-7; claims 1,21-22 ---	1,6,8-10		
./.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>¹⁰ 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> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <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>"Z" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>¹⁰ 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>"Z" document member of the same patent family</p>
<p>¹⁰ 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>"Z" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
1 July 1991 (01.07.91)	3 September 1991 (03.09.91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
European Patent Office				

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X,Y	WO, A, 9001056 (MERCK) 8 February 1990 see page 1; page 2; page 3, lines 1-13; page 4, lines 17-24; page 6, lines 15, 31; page 7. line 7; page 9, lines 9,17-28; page 10, lines 10-19; page 22, line 16 - page 24, line 28; page 25, lines 6-12; claims 1-5 ---	1-10
P,X Y	EP, A, 0416117 (CHISSO) 13 March 1991 see page 2, lines 3-6; page 3, line 26 - page 4, line 21, lines 39-55; page 6, lines 21-32; examples 1,5,6, 9 10; claims 1,6,7 ---	1-10
P,X	EP, A, 0365962 (MERCK) 2 May 1990 see page 1, lines 1-28; page 5, lines 7-28,34-42,46 - page 6, line 15; example 30 -----	1-3,6,8-10

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

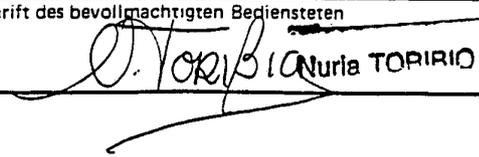
EP 9100694
SA 46340

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 26/08/91. 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- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86
		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89
DE-A- 3233641	24-03-83	JP-C- 1261890	25-04-85
		JP-A- 58049324	23-03-83
		JP-B- 59035900	31-08-84
		JP-C- 1261891	25-04-85
		JP-A- 58049325	23-03-83
		JP-B- 59035901	31-08-84
		CH-A- 650238	15-07-85
		US-A- 4455443	19-06-84
WO-A- 8504874	07-11-85	CH-A- 660003	13-03-87
		JP-T- 61501920	04-09-86
		US-A- 4710315	01-12-87
WO-A- 9001056	08-02-90	DE-A- 3909802	05-04-90
		EP-A- 0381728	16-08-90
		JP-T- 3500413	31-01-91
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A- 2289682	29-11-90
		WO-A- 9009419	23-08-90
EP-A- 0365962	02-05-90	DE-A- 3923044	26-04-90
		CA-A- 2000922	20-04-90
		WO-A- 9004623	03-05-90
		EP-A- 0394419	31-10-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 91/00694**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 09 K 19/30, C 09 K 19/44		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 09 K/	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30. Dezember 1986 siehe Spalte 1, Zeilen 6-8; Seite 3; Seite 7, Beispiele 3-6; Ansprüche 1,4,9 --	1-3,6
X	DE, A, 3233641 (DAINIPPON) 24. März 1983 siehe Seite 4, Zeilen 4-16; Tabelle 1; Seite 9, Zeilen 1-23; Beispiele 1-4 --	1,9,10
X	WO, A, 8504874 (MERCK) 7. November 1985 siehe Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 8; Seite 5, Zeilen 6-12; Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 3; Seite 12, Zeilen 26-31; Seite 19, Zeilen 9-24; Seite 20, Zeilen 1-7; Ansprüche 1,21-22	1,6,8-10
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</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>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
1. Juli 1991	03. 09. 91	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Begehrten	
Europäisches Patentamt	 Nurla TORIRIO	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, Y	WO, A, 9001056 (MERCK) 8. Februar 1990 siehe Seite 1; Seite 2; Seite 3, Zeilen 1-13; Seite 4, Zeilen 17-24; Seite 6, Zeilen 15, 31; Seite 7, Zeile 7; Seite 9, Zeilen 9, 17-28; Seite 10, Zeilen 10-19; Seite 22, Zeile 16 - Seite 24, Zeile 28; Seite 25, Zeilen 6-12; Ansprüche 1-5 --	1-10
P, X, Y	EP, A, 0416117 (CHISSO) 13. März 1991 siehe Seite 2, Zeilen 3-6; Seite 3, Zeile 26 - Seite 4, Zeile 21, Zeilen 39-55; Seite 6, Zeilen 21-32; Beispiele 1, 5, 6, 9, 10; Ansprüche 1, 6, 7 --	1-10
P, X	EP, A, 0365962 (MERCK) 2. Mai 1990 siehe Seite 1, Zeilen 1-28; Seite 5, Zeilen 7-28, 34-42, 46 - Seite 6, Zeile 15; Beispiel 30 -----	1-3, 6, 8-10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100694
 SA 46340

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 26/08/91
 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- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86
		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89
DE-A- 3233641	24-03-83	JP-C- 1261890	25-04-85
		JP-A- 58049324	23-03-83
		JP-B- 59035900	31-08-84
		JP-C- 1261891	25-04-85
		JP-A- 58049325	23-03-83
		JP-B- 59035901	31-08-84
		CH-A- 650238	15-07-85
		US-A- 4455443	19-06-84
WO-A- 8504874	07-11-85	CH-A- 660003	13-03-87
		JP-T- 61501920	04-09-86
		US-A- 4710315	01-12-87
WO-A- 9001056	08-02-90	DE-A- 3909802	05-04-90
		EP-A- 0381728	16-08-90
		JP-T- 3500413	31-01-91
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A- 2289682	29-11-90
		WO-A- 9009419	23-08-90
EP-A- 0365962	02-05-90	DE-A- 3923044	26-04-90
		CA-A- 2000922	20-04-90
		WO-A- 9004623	03-05-90
		EP-A- 0394419	31-10-90

EPO FORM P0473

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