



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 23 986.6**
 (22) Anmeldetag: **17.05.2001**
 (43) Offenlegungstag: **31.01.2002**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **14.10.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 19/30 (2006.01)**
C09K 19/44 (2006.01)
C09K 19/46 (2006.01)
G02F 1/137 (2006.01)
G09F 9/35 (2006.01)

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. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:
100 26 822.6 30.05.2000

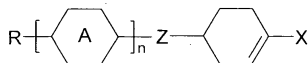
(73) Patentinhaber:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Heckmeier, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE;
Schuler, Brigitte, 63808 Haibach, DE; Kirsch, Peer,
Dr., 64293 Darmstadt, DE


(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
siehe Folgeseite

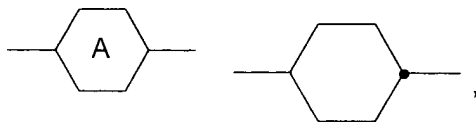
(54) Bezeichnung: **Flüssigkristallines Medium und seine Verwendung in einer Flüssigkristallanzeige**

(57) Hauptanspruch: Flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I



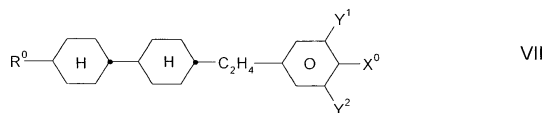
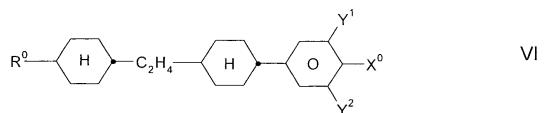
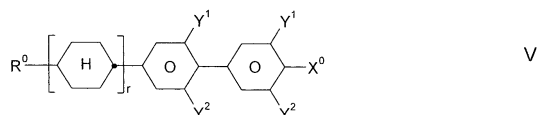
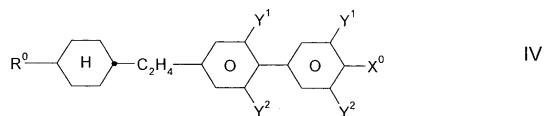
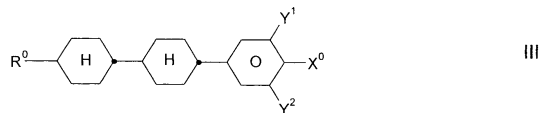
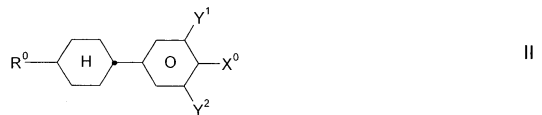
enthält,
 worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 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,



Z CH₂-CH₂, CF₂-CF₂, CH=CH, CF=CF oder eine Einfachbindung,
 X H, F, Cl, CF₃, CF₂CF₃, CH₂CF₃ oder CF₂H und
 n 1 oder 2,
 bedeuten und
 eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VII

enthält:



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen

haben:
R⁰ n-Alkyl,...

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 39 30 119 A1

**JP 63 238 030 A als PATENT ABSTRACTS OF
JAPAN**

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke, wie für elektrooptische 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: TFTs aus Verbindungshalbleitern wie z. B. CdSe oder TFTs 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 in der Regel 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] Neben Flüssigkristallanzeigen, die eine Hintergrundbeleuchtung verwenden, also transmissiv und gegebenenfalls transflektiv betrieben werden, sind besonders auch reflektive Flüssigkristallanzeigen interessant. Diese reflektiven Flüssigkristallanzeigen benutzen das Umgebungslicht zur Informationsdarstellung. Somit verbrauchen sie wesentlich weniger Energie als hintergrundbeleuchtete Flüssigkristallanzeigen mit entsprechender Größe und Auflösung. Da der TN-Effekt durch einen sehr guten Kontrast gekennzeichnet ist, sind derartige reflektive Anzeigen auch bei hellen Umgebungsverhältnissen noch gut abzulesen. Dies ist bereits von einfachen reflektiven TN-Anzeigen, wie sie in z. B. Armbanduhren und Taschenrechnern verwendet werden, bekannt. Jedoch ist das Prinzip auch auf hochwertige, höher auflösende Aktiv-Matrix angesteuerte Anzeigen wie z. B. TFT-Displays anwendbar. Hier ist wie bereits bei den allgemeinen üblichen transmissiven TFT-TN-Anzeigen die Verwendung von Flüssigkristallen mit niedriger Doppelbrechung (Δn) nötig, um eine geringe optische Verzögerung ($d \cdot \Delta n$) zu erreichen. Diese geringe optische Verzögerung führt zu einer meist akzeptablen geringen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes (vgl. DE 30 22 818). Bei reflektiven Anzeigen ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner Doppelbrechung noch wichtiger als bei transmissiven Anzeigen, da bei reflektiven Anzeigen die effektive Schichtdicke, die das Licht durchquert, ungefähr doppelt so groß ist wie bei transmissiven Anzeigen mit derselben Schichtdicke.

[0014] Vorteile von reflektiven Anzeigen gegenüber transmissiven Anzeigen sind neben dem geringeren Leistungsverbrauch (keine Hintergrundbeleuchtung nötig) die Platzersparnis, die zu einer sehr geringen Bautiefe führt und die Verminderung von Problemen durch Temperaturgradienten durch unterschiedliche Aufheizung durch die Hintergrundbeleuchtung.

[0015] Eine kleinere Doppelbrechung erlaubt Flüssigkristallzellen mit größerer Schichtdicke zu verwenden, was seinerseits die Produktionsausbeute verbessert.

[0016] Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf an MFK-Anzeigen und insbesondere an reflektiven 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.

[0017] Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- schnelle Schaltbarkeit bei tiefen Temperaturen
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
- niedrige Schwellen-(Ansteuer-)spannung
- niedrige Doppelbrechung besonders für verbesserten Beobachtungswinkelbereich

[0018] 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.

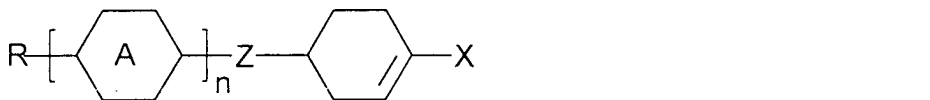
[0019] Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder

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.


[0020] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen, insbesondere für reflektive MFK-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen sowie niedrige Doppelbrechungen aufweisen.

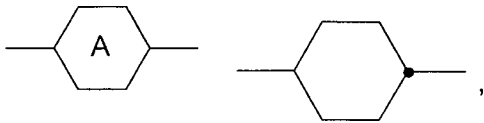
[0021] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet.

[0022] 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



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 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,



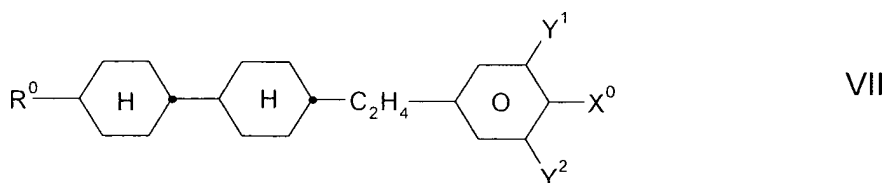
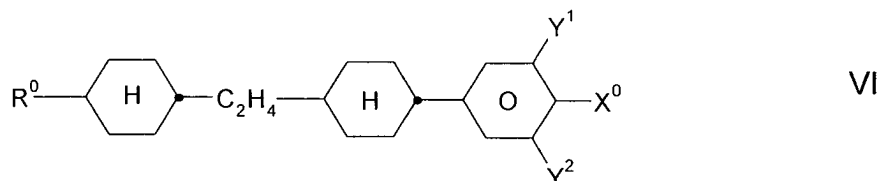
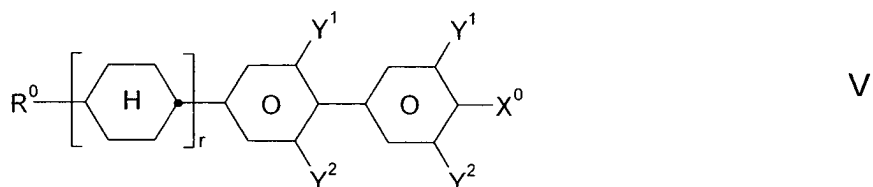
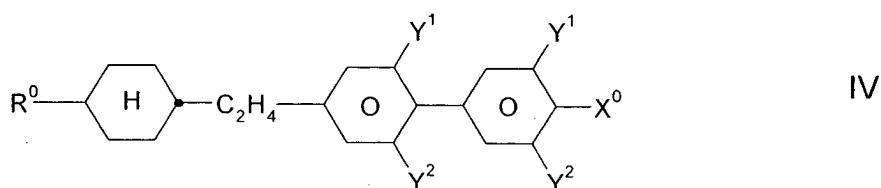
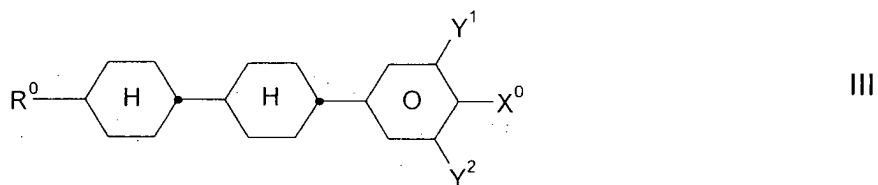
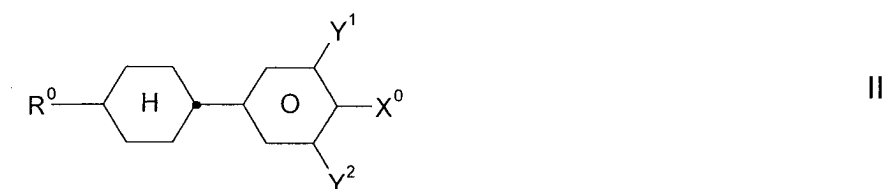
Z CH₂-CH₂, CF₂-CF₂, CH=CH, CF=CF oder eine Einfachbindung, bevorzugt CH₂-CH₂ oder eine Einfachbindung, besonders bevorzugt eine Einfachbindung,

X H, F, Cl, CF₃, CF₂CF₃, CH₂CF₃ oder CF₂H, bevorzugt H, F, Cl, CF₃ oder CF₂CF₃ und

n 1 oder 2,

bedeuten

und eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VII:



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl, oder Alkoxy mit 1 bzw. 2 bis 6 C-Atomen,

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

r: 0 oder 1, bevorzugt 1.

[0023] Bevorzugt ist X in den Verbindungen der Formel I H, F CF_3 oder CF_2CF_3 , bevorzugt F oder CF_3 .

[0024] Verbindungen der Formel I mit $n = 0$ und $X = F$ oder Cl sind aus JP 63-238 030, solche mit $n = 0$ und $X = CN$ sind aus JP 60-069 059 und Flüssigkristallmischungen enthaltend derartige Verbindungen der Formel I mit $n = 0$ und $X = CN$ sind aus JP 09-157 651 und EP 0 781 827 bekannt.

[0025] DE 39 30 119 A1 offenbart mesogene Verbindungen, die einen Cyclohexenylen-1,4-diyl-ring enthalten.

[0026] Falls R 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, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

[0027] Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxaheptyl, 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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 $\text{COO}-\text{O}$ 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.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymere.

[0035] 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.

[0036] Verzweigte Gruppen 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.

[0037] 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.

[0038] Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I bei denen R Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Vinyl, 1E-Propenyl, L 1E-Butenyl oder 1E-Pentenyl bedeutet so wie diese Verbindungen enthaltende Medien. Insbesondere bevorzugt von diesen Verbindungen werden die Alkylverbindungen eingesetzt.

[0039] Die Verbindungen der Formel I werden nach bekannten Methoden hergestellt.

[0040] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Medien in elektrooptischen 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.

[0041] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

[0042] Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität, optischer Anisotropie (i. e. Doppelbrechung) und Schwellenspannung übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

[0043] Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einer niedrigen Doppelbrechung (Δn) und gleichzeitig einer niedrigen Schwellenspannung konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Flüssigkristallmischungen wie z. B. MLC-6476 und MLC-6625 (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) weisen zwar vergleichbare Klärpunkte und Tieftemperaturstabilitäten auf, sie haben jedoch sowohl viel höhere Δn -Werte von ca. 0,075 und viel höhere Schwellenspannungen von ca. 1,7 V und mehr.

[0044] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es unter Beibehaltung der nematischen Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C , besonders bevorzugt bis -40°C , Klärpunkte oberhalb 75°C , vorzugsweise oberhalb 80°C , besonders bevorzugt oberhalb 90°C , gleichzeitig Doppelbrechungen $\leq 0,07$, vorzugsweise $\leq 0,067$, besonders vorzugsweise $\leq 0,065$, insbesondere $\leq 0,063$ und ganz speziell bevorzugt $\leq 0,060$ und eine niedrige Schwellenspannung zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen und insbesondere reflektive MFK-Anzeigen erzielt werden können.

[0045] Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 1,6 V, vorzugsweise unterhalb 1,5 V, besonders bevorzugt $< 1,4$ V.

[0046] Insbesondere bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen durch einen Klärpunkt von 75°C oder mehr und

- einer Schwellenspannung von 1,50 V oder weniger sowie einem Δn von 0,065 oder weniger bevorzugt.
- einer Schwellenspannung von 1,40 V oder weniger sowie einem Δn von 0,067 oder weniger, oder
- einer Schwellenspannung von 1,30 V oder weniger und einem Δn von 0,070 oder weniger, bevorzugt von 0,067 oder weniger, gekennzeichnet.

[0047] Für den Fachmann ist ersichtlich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb 100°C) bei niedrigeren dielektrischen Anisotropiewerten und somit höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei höheren dielektrischen Anisotropiewerten (z. B. > 12) und somit niedrigeren Schwellenspannungen (z. B. $< 1,1$ V) unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können auch 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 [CH. 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 ausrei-

chend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen, insbesondere mit Benzonitrilverbindungen. Der Fachmann kann durch Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen. Die Anforderungen an reflektive MFK-Anzeigen wurden z. B. im Digest of Technical papers, SID Symposium 1998 dargestellt.

[0048] Die Rotationsviskosität γ_1 bei 20°C ist vorzugsweise < 140 mPa·s, besonders bevorzugt < 120 mPa·s. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90 Grad breit, insbesondere mindestens 100 Grad breit. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20°C bis +75°C, besonders bevorzugt mindestens von -30°C bis +80°C oder mindestens von -40°C bis 75°C.

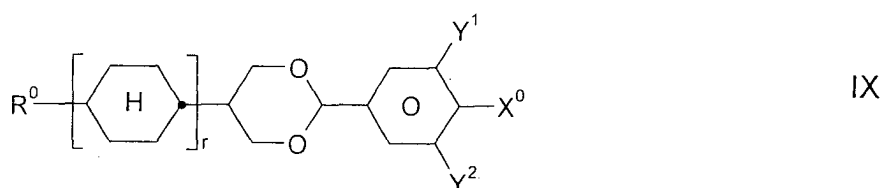
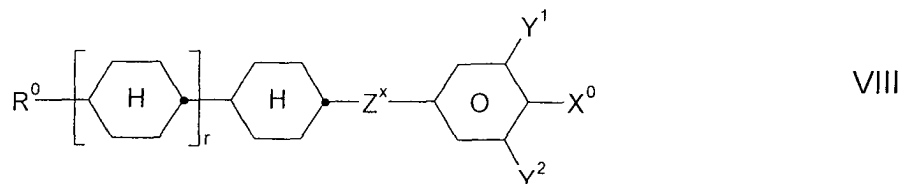
[0049] Messungen der "Capacity Holding Ratio" auch "Voltage Holding Ratio" (auch kurz HR) genannt [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5; 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine ausreichende HR für MFK-Anzeigen aufweisen. C bzw. K bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_C eine smektische C, S_B eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

[0050] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Medien mehrere (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 15–50%.

[0051] Die einzelnen Verbindungen der Formeln II bis X und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0052] Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben.

a) Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln VIII und IX:



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

R⁰: n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils 1 bzw. 2 bis 7 C-Atomen,

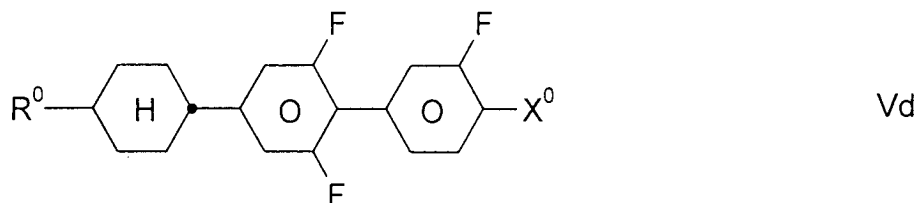
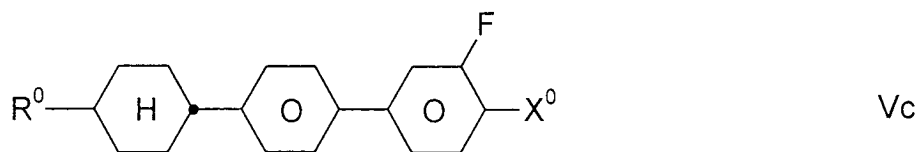
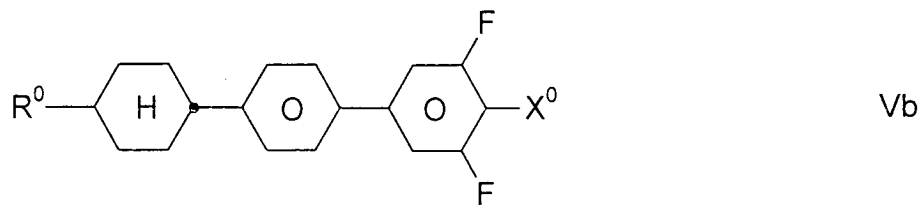
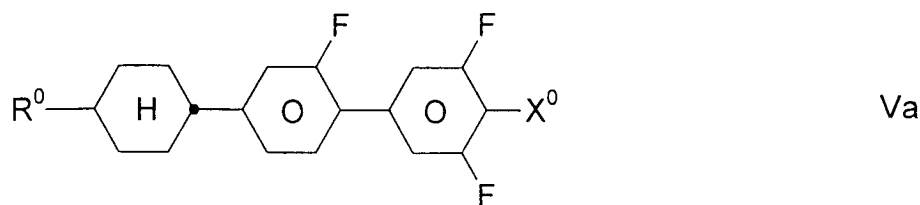
X⁰: F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bzw. 2 bis 6 C-Atomen,

Z^x: CH₂O, COO, bevorzugt COO

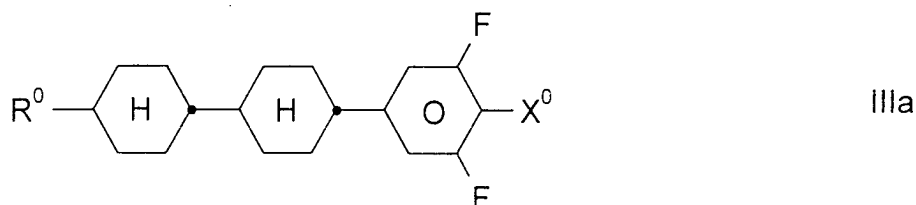
Y¹ und Y²: jeweils unabhängig voneinander H oder F, und

r: 0 oder 1, bevorzugt 1.

Die Verbindungen der Formel V sind vorzugsweise Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln Va bis Vd.

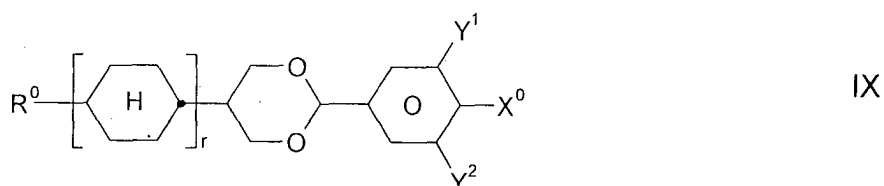
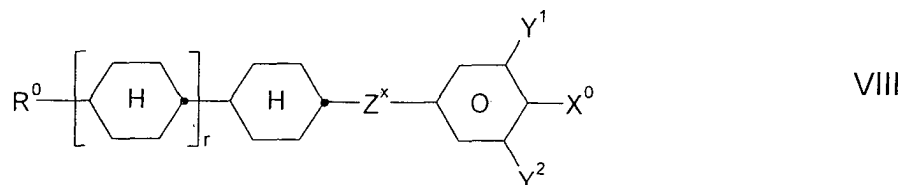


Bevorzugt wird mindestens eine Verbindung der Formel III eingesetzt. Besonders bevorzugt ist dieses eine Verbindung der Formel IIIa.



in der R^0 die oben für Formel III angegebene Bedeutung hat und X^0 F, $OCHF_2$ oder OCF_3 , bevorzugt jedoch R^0 n-Alkyl und besonders bevorzugt n-Alkyl mit 2 bis 5 C-Atomen und bevorzugt X^0 F bedeutet. Ganz besonders bevorzugt werden eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel IIIa mit $X^0 = F$ eingesetzt.

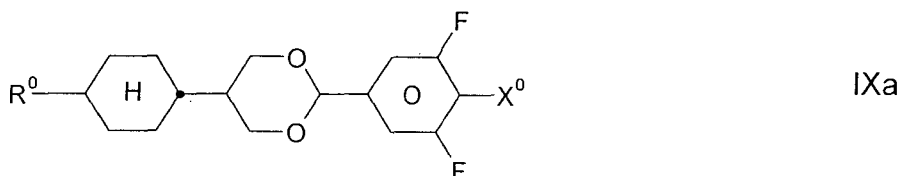
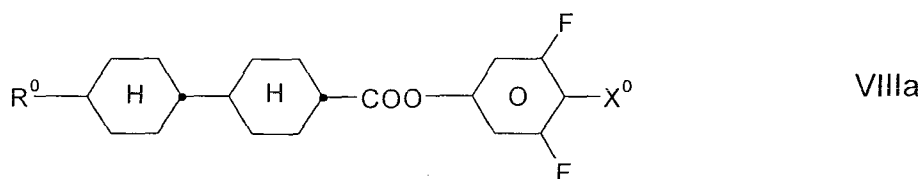
b) Das Medium enthält eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der allgemeinen Formeln VIII und IX:



worin R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 und r die oben bei Formel VIII bzw. IX angegebene Bedeutung haben und bevorzugt Y^1

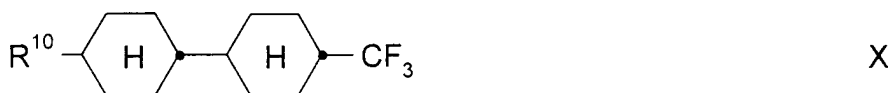
und $Y^2 F$, $r = 1$ und $X^0 F$ bedeuten.

Besonders bevorzugt werden Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln VIIIa und IXa eingesetzt.



worin R^0 und X^0 die oben bei Formeln II bis IX angegebene Bedeutung haben und X^0 bevorzugt F, OCF_3 oder CHF_2 , besonders bevorzugt F bedeutet.

c) Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel X



worin

R^{10} Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkyloxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen, bevorzugt n-Alkyl, besonders bevorzugt Propyl oder Pentyl bedeutet.

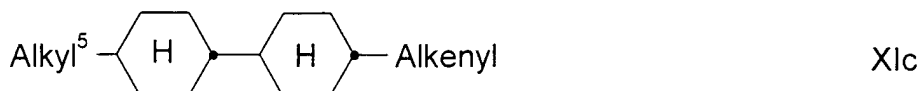
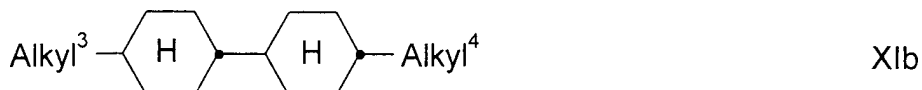
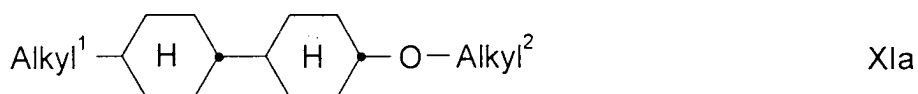
d) Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel XI



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkyloxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen bedeuten.

Besonders bevorzugt enthält das Medium eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln XIa bis XIc.



worin jeweils unabhängig voneinander

$Alkyl^1$ n-Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen,

$Alkyl^2$ n-Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt 1, 2 oder 3 besonders bevorzugt 1 C-Atom,

$Alkyl^3$ n-Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 5 C-Atomen,

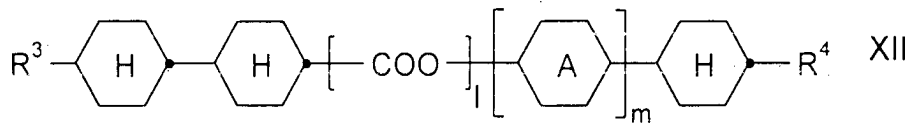
$Alkyl^4$ n-Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 4, besonders bevorzugt mit 3 C-Atomen

$Alkyl^5$ n-Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, bevorzugt mit 3 bis 5, besonders bevorzugt mit 3 oder 5 C-Atomen

Alkenyl 1E-Alkenyl mit 2 bis 5 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 4, besonders bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen

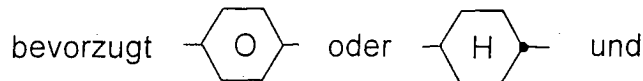
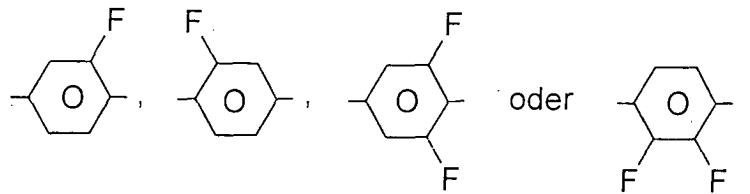
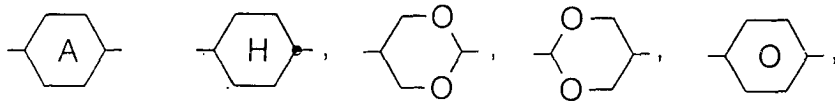
bedeuten.

e) Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel XII



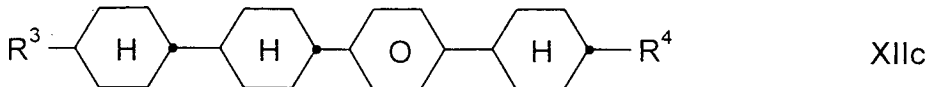
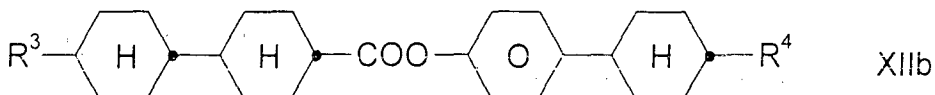
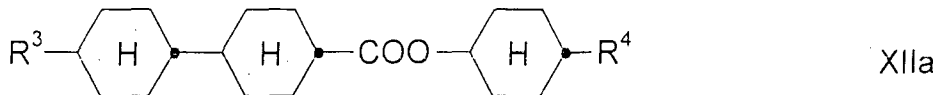
worin

R^3 und R^4 unabhängig voneinander die oben für Formel XI für R^1 und R^2 angegebene Bedeutung haben, bevorzugt sind R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen besonders bevorzugt mit 3 bis 5 C-Atomen,



und m unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

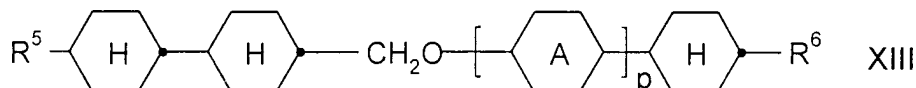
Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln XIIa bis XIIc.



worin

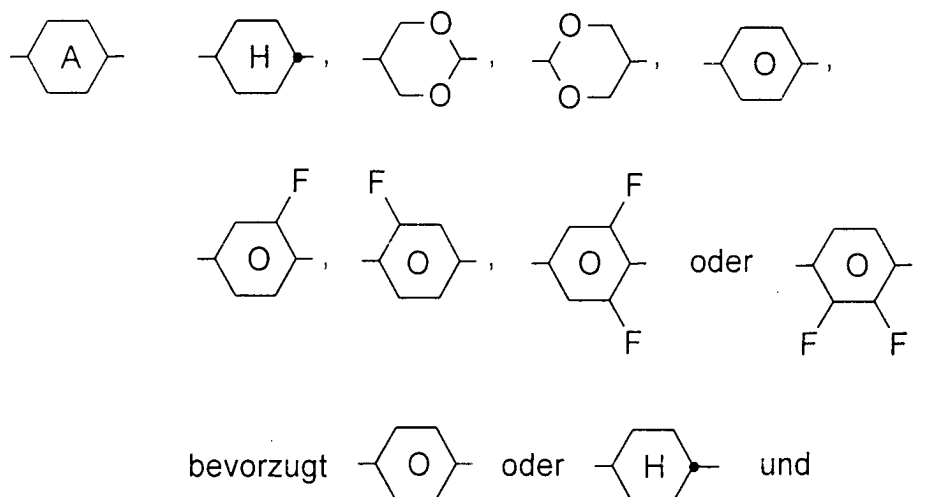
R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen bevorzugt mit 3 bis 5 C-Atomen bedeutet.

f) Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel XIII



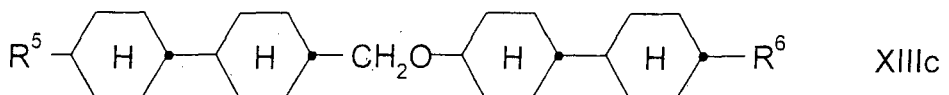
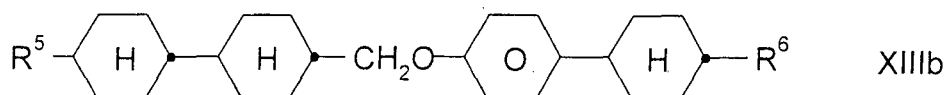
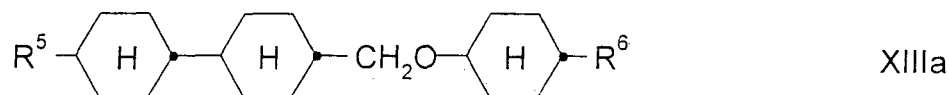
worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander die oben bei Formel XII für R^3 und R^4 angegebene Bedeutung haben, bevorzugt sind R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen besonders bevorzugt mit 3 bis 5 C-Atomen,



p 0 oder 1
bedeuten.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz einer oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln XIIIa bis XIIIc.



worin

R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen bevorzugt mit 3 bis 5 C-Atomen bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt werden Verbindungen der Formel XIIIa eingesetzt.

g) Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch mindestens 5% bevorzugt 7% bis 40%, besonders bevorzugt 10% bis 20%

h) Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VII beträgt im Gesamtgemisch 10% bis 70%, bevorzugt 20% bis 60% und besonders bevorzugt 30% bis 55%.

i) Der Anteil an Verbindungen der Formeln VIII und IX, besonders der Verbindungen VIIIa und IXa, an der Gesamtgemisch beträgt 10% bis 60%, bevorzugt 16% bis 50%, insbesondere bevorzugt 20% bis 35%.

j) Der Anteil an Verbindungen der Formel VIII beträgt 10% bis 45%, bevorzugt 20% bis 30%.

k) Der Anteil an Verbindungen der Formel IX am Gesamtgemisch beträgt 0% bis 40%, bevorzugt 10–30%.

l) Der Anteil an Verbindungen der Formel X am Gesamtgemisch beträgt 0% bis 20%, bevorzugt 2 bis 18%, besonders bevorzugt 5 bis 15%.

m) Der Anteil an Verbindungen der Formel XI am Gesamtgemisch beträgt 0% bis 2%, bevorzugt 5% bis 20% und besonders bevorzugt 7% bis 15%.

n) Der Anteil an Verbindungen der Formel XII am Gesamtgemisch beträgt 0% bis 20%, bevorzugt 1% bis 15%, besonders bevorzugt 2 bis 10%.

Gruppen mit 2–5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0055] Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte 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 weiterer 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.

[0056] Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem 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.

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] Eine -CH₂CH₂-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k₃₃/k₁₁ 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.

[0060] Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II bis IX hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Verbindungen der Formeln I bis XII und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

[0061] Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis X in den erfindungsgemäßen Gemischen ist nicht besonders 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 X ist.

[0062] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formeln II bis VII, worin X⁰ F, OCF₃ oder OCHF₂ 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 IIIa zeichnen sich durch ihre niedrigen Schwellenspannungen und durch ihre kleine Doppelbrechung aus.

[0063] Mischungen, die neben Verbindungen der Formel I und der Formel IIIa Verbindungen der Formel VIII, insbesondere Villa, oder der Formel XI, insbesondere der Formel XIa und ganz besonders der Formel Villa und der Formel XIa enthalten, zeichnen sich durch gute Schwellenspannungen aus.

[0064] Der Aufbau der 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 und ganz besonders reflektive Anzeigen.

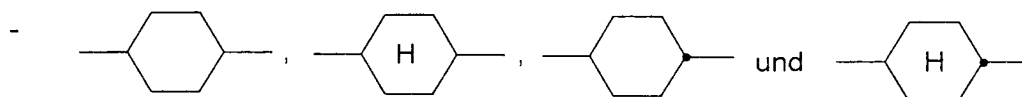
[0065] Ein wesentlicher Unterschied der Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

[0066] 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, die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendungen von Vormischungen z. B. Mischungen aus homologen Verbindungen oder unter Verwendungen von sogenannten "Multi-Bottle" Systemen, die typischerweise aus vier Eckmischungen bestehen, die sich jeweils paarweise nur in einer physikalischen Eigenschaft unterscheiden, herzustellen.

[0067] Die Flüssigkristallmedien können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15%, bevorzugt 0–10%, pleochroitische Farbstoffe und/oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6% und bevorzugt von 0,1 bis 3% eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

[0068] Vor- und nachstehend gilt, soweit nicht explizit anders angegeben:

- Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozent,
- Temperaturangaben sind in °C angegeben,
- Temperaturdifferenzen sind in Differenzgrad Celsius (kurz Grad) angegeben,
- alle physikalischen Eigenschaften sind für 20°C angegeben,
- der Ausdruck "im wesentlichen bestehen aus" bedeutet zu 50% oder mehr, bevorzugt zu 80% oder mehr und besonders bevorzugt zu 90% oder mehr bestehen aus,
- der Begriff "Verbindungen" ohne weitere Einschränkungen, zur Verdeutlichung meist als Verbindung(en) geschrieben, bedeutet eine Verbindung oder bevorzugt mehrere Verbindungen und



bedeuten trans-1,4-Cyclohexenylen.

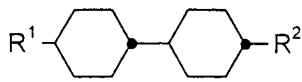
[0069] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen, wobei n und m unabhängig von einander bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 7 bedeuten. 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 und L^2 :

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
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
nN.F.F	C _n H _{2n+1}	CN	F	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
nCl.F	C _n H _{2n+1}	Cl	H	F
nCl.F.F	C _n H _{2n+1}	Cl	F	F
nF	C _n H _{2n+1}	F	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 ₃ .F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	F	H
nOCF ₃ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCF ₃	F	F
nOCF ₂	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	H
nOCF ₂ .F	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	H	F
nOCF ₂ .F.F	C _n H _{2n+1}	OCHF ₂	F	F
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

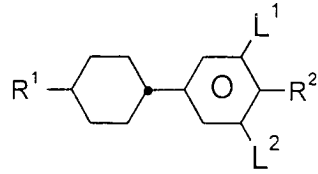
[0070] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

[0071] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine der Verbindungen der in Tabelle B angegebene Formeln.

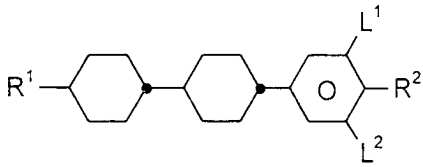
Tabelle A:



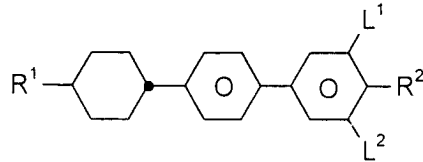
CCH



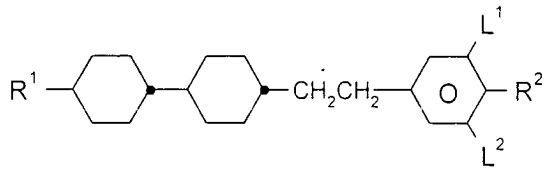
PCH



CCP

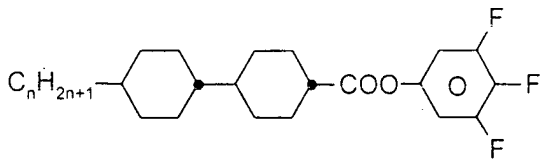


BCH

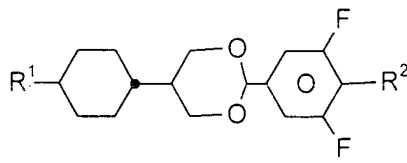


ECCP

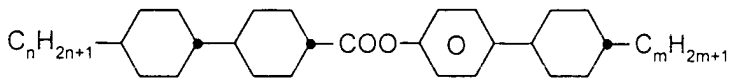
Tabelle B:



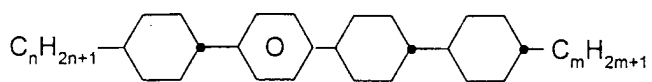
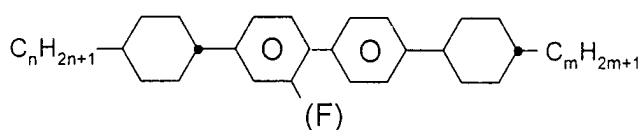
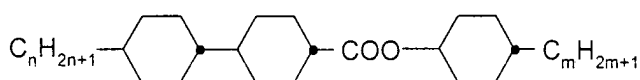
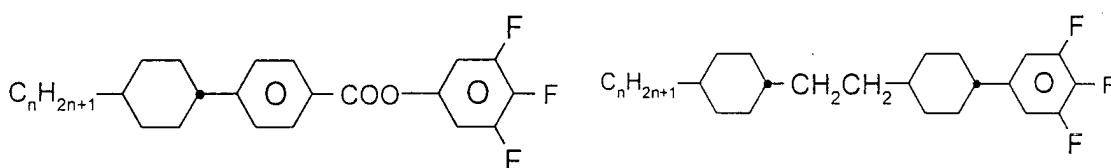
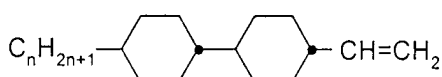
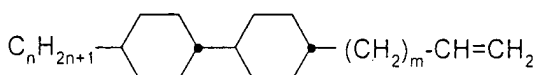
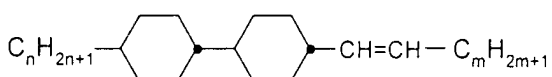
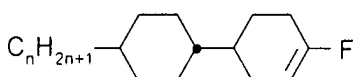
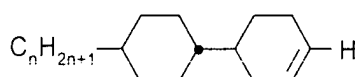
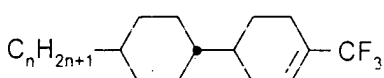
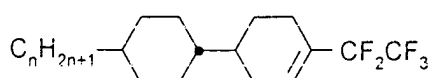
CCZU-n-F



CDU-n-F



CCPC-nm

**CPCC-nm****CBC-nm(F)****CH-nm****CPZU-n-F****CECU-n-F****CC-n-V****CC-n-mV****CC-n-Vm****CL-n-F****CL-n-H****CL-n-T****CL-n-DT**

[0072] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C), $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C) und die Viskosität γ_1 (mPa·s) wurde bei 20°C bestimmt.

[0073] Die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristallmischungen wurden nach „Physical Properties of Liquid Crystals“ Ed. M. Becker, Merck KGaA, Stand Nov. 1997, bestimmt, soweit nicht explizit anders angegeben.

[0074] V_{10} bezeichnet die Spannung für 10% relativen Kontrast (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer gegebenen Betriebsspannung. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den ordentlichen Brechungsindex jeweils bei 589 nm sofern nicht anders angegeben. $\Delta\epsilon$ 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). Δn wird bei 589 nm und 20°C und $\Delta\epsilon$ bei 1 kHz und 20°C bestimmt, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle (Verdrillung 90°, Anstellwinkel 1°) im 1. Minimum (d. h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5 μm) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

[0075] Die Stabilität der nematischen Phase bei tiefen Temperaturen wurde bei festen Temperaturen sowohl im Fließviskosimeter als auch in verschlossenen Flaschen im Kühlschrank überprüft. Zusätzlich wurden gefüllte, mit Kleber verschlossene TN-Zellen im Kühlschrank gelagert. Die verwendeten TN-Zellen entsprachen den für die elektrooptischen Untersuchungen verwendeten Zellen. Es wurden für jeden Lagertest bei gegebener Temperatur mindestens fünf Proben verwendet. Als stabile Lagerzeit wurde die Zeit angegeben bei der zuletzt bei keiner der Proben eine Veränderung beobachtet worden war.

[0076] Der Wert der Rotationsviskosität für ZLI-4792 betrug mit dem geeichten selbstgebauten Rotationsviskosimeter bei 20°C 133 mPa·s.

[0077] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Sie geben jedoch einen Überblick über mögliche Zusammensetzungen der Medien sowie über die erreichbaren physikalischen Eigenschaften, insbesondere über deren Kombinationen.

Beispiel 1

[0078] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-F	6,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 77,5°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C n_o (20°C, 589 nm) = 1,469 Δn (20°C, 589 nm) = 0,066 $\Delta\epsilon = 7,1$ γ_1 (20°C) = 118 mPa·s V_{10} (20°C, 1 kHz) = 1,37 V V_{90} (20°C, 1 kHz) = 2,13 V
CCH-3CF3	6,0	
CCH-34	6,0	
CC-5-V	8,0	
CCP-2F.F.F	12,0	
CCP-3F.F.F	11,0	
CCP-5F.F.F	6,0	
CCP-40CF3	7,0	
CCP-20CF3.F	10,0	
CCZU-2-F	5,0	
CCZU-3-F	16,0	
CCZU-5-F	5,0	
CCPC-34	2,0	
Σ	100,0	

[0079] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Vergleichsbeispiel 1

[0080] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigen-

schaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CCH-5CF3	10,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 79,5°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -30°C n_o (20°C, 589 nm) = 1,468 Δn (20°C, 589 nm) = 0,065 V_{10} (20°C, 1 kHz) = 1,58 V V_{90} (20°C, 1 kHz) = 2,40 V
CCH-34	5,0	
CC-5-V	16,0	
CCP-2F.F.F	12,0	
CCP-3F.F.F	10,0	
CCP-5F.F.F	7,0	
CCP-20CF3.F	12,0	
CCZU-2-F	5,0	
CCZU-3-F	16,0	
CCZU-5-F	5,0	
CCPC-34	2,0	
Σ	100,0	

[0081] Im Vergleich zum Beispiel 1 weist die TN-Zelle dieses Vergleichsbeispiels sowohl ungünstigere, höhere charakteristische Spannungen auf als auch ein ungünstigeres Tieftemperaturverhalten.

Beispiel 2

[0082] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-F	6,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 74,6°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C n_o (20°C, 589 nm) = 1,472 Δn (20°C, 589 nm) = 0,067 $\Delta \epsilon = 7,5$ γ_1 (20°C) = 99 mPa·s V_{10} (20°C, 1 kHz) = 1,30 V V_{90} (20°C, 1 kHz) = 1,98 V
CCH-3CF3	6,0	
CCH-34	6,0	
CC-5-V	8,0	
CCP-2F.F.F	12,0	
CCP-3F.F.F	11,0	
CCP-5F.F.F	6,0	
CCP-40CF3	7,0	
CCP-20CF3.F	10,0	
CCZU-2-F	5,0	
CCZU-3-F	16,0	
CPZU-2-F	3,0	
CPZU-3-F	2,0	
CCPC-34	2,0	
Σ	100,0	

[0083] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Beispiel 3

[0084] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-H	10,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 75,2°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C n_e (20°C, 589 nm) = 1,5650 Δn (20°C, 589 nm) = 0,0847 $\epsilon_{ }$ (20°C, 1 kHz) = 7,3 $\Delta\epsilon$ (20°C, 1 kHz) = 4,3 v (20°C) = 13 mm ² s ⁻¹
PCH-5F	9,0	
PCH-6F	7,2	
PCH-7F	5,4	
BCH-3F.F	10,8	
BCH-5F.F	9,0	
ECCP-3OCF3	4,5	
ECCP-5OCF3	4,5	
CCP-2OCF3	7,2	
CCP-3OCF3	10,8	
CCP-4OCF3	6,3	
CCP-5OCF3	9,9	
CBC-33F	1,8	
CBC-53F	1,8	
CBC-55F	1,8	
Σ	100,0	

[0085] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Beispiel 4

[0086] Es wurde eine Flüssigkristalmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-H	10,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 66,6°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C n_e (20°C, 589 nm) = 1,5624 Δn (20°C, 589 nm) = 0,0820 $\epsilon_{ }$ (20°C, 1 kHz) = 7,6 $\Delta\epsilon$ (20°C, 1 kHz) = 4,5
PCH-5F	9,0	
PCH-6F	7,2	
PCH-7F	5,4	
BCH-3F.F	10,8	
BCH-5F.F	9,0	
CECU-3-F	4,5	
CECU-5-F	4,5	
CCP-2OCF3	7,2	
CCP-3OCF3	10,8	
CCP-4OCF3	6,3	
CCP-5OCF3	9,9	
CBC-33F	1,8	
CBC-53F	1,8	
CBC-55F	1,8	
Σ	100,0	

[0087] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Beispiel 5

[0088] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-DT	10,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 79,1°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C n_e (20°C, 589 nm) = 1,5634 Δn (20°C, 589 nm) = 0,0881 $\epsilon_{ }$ (20°C, 1 kHz) = 8,4 $\Delta\epsilon$ (20°C, 1 kHz) = 5,2
PCH-5F	9,0	
PCH-6F	7,2	
PCH-7F	5,4	
BCH-3F.F	10,8	
BCH-5F.F	9,0	
ECCP-3OCF3	4,5	
ECCP-5OCF3	4,5	
CCP-2OCF3	7,2	
CCP-3OCF3	10,8	
CCP-4OCF3	6,3	
CCP-5OCF3	9,9	
CBC-33F	1,8	
CBC-53F	1,8	
CBC-55F	1,8	
Σ	100,0	

[0089] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Beispiel 6

[0090] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-DT	10,0	Klärpunkt (T(N, I)) = 80,8°C Übergang smektischnematisch (T(S, N)) < -40°C Δn (20°C, 589 nm) = 0,0760 $\epsilon_{ }$ (20°C, 1 kHz) = 8,1 $\Delta\epsilon$ (20°C, 1 kHz) = 5,0
PCH-5F	9,0	
PCH-6F	7,2	
PCH-7F	5,4	
CCP-3F.F	10,8	
CCP-5F.F	9,0	
ECCP-3F.F	4,5	
ECCP-5OCF3	4,5	
CCP-2OCF3	7,2	
CCP-3OCF3	10,8	
CCP-4OCF3	6,3	
CCP-5OCF3	9,9	
CBC-33F	1,8	
CBC-53F	1,8	
CBC-55F	1,8	
Σ	100,0	

[0091] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) in Kombination mit einer hervorragenden Stabilität bei der Lagerung bei tiefen Temperaturen aus.

Beispiel 7

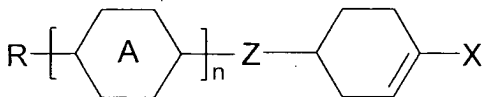
[0092] Es wurde eine Flüssigkristallmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt, ihre Eigenschaften bestimmt und TN-Flüssigkristallzellen damit hergestellt und untersucht.

Verbindung Abkürzung	Konzentration/Massen-%	Physikalische Eigenschaften
CL-5-F	20,0	Klärpunkt (T(N,I)) = 74,0°C $\epsilon_{ }(20^\circ\text{C}, 1 \text{ kHz}) = 10,4$ $\Delta\epsilon(20^\circ\text{C}, 1 \text{ kHz}) = 6,4$ $k_1(20^\circ\text{C}) = 8.7 \text{ pN}$ $k_1/k_3(20^\circ\text{C}) = 1.53$
PCH-5F	3,2	
CCP-2OCF2.F.F	17,0	
CCP-3OCF2.F.F	16,0	
CCP-5OCF2.F.F	17,0	
CUP-2F.F	5,4	
CUP-3F.F	5,3	
CBC-33F	5,4	
CBC-53F	5,4	
CBC-55F	5,3	
Σ	100,0	

[0093] Die so realisierten TN-Zellen zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrige Ansteuerspannung (Schwellenspannung sowie Sättigungsspannung) aus.

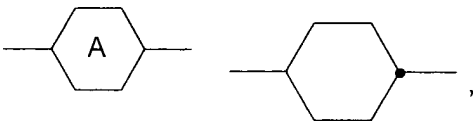
Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der allgemeinen Formel I



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bzw. 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, $\text{---} \langle \text{---} \rangle \text{---}$, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,



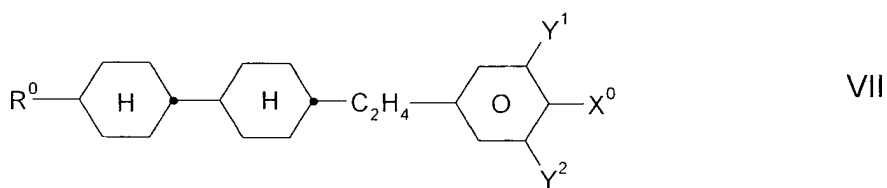
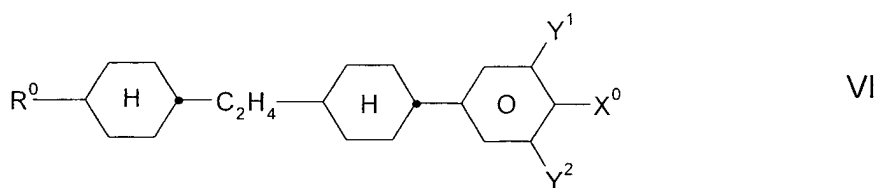
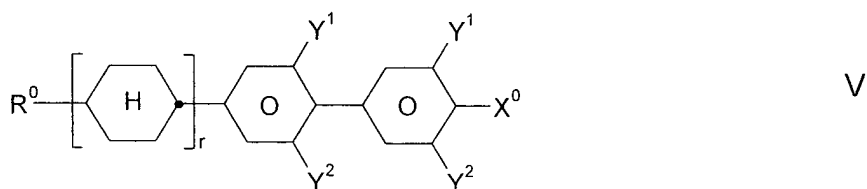
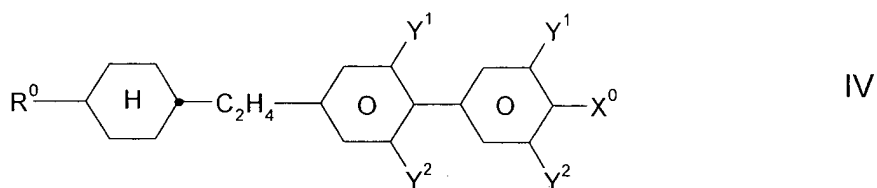
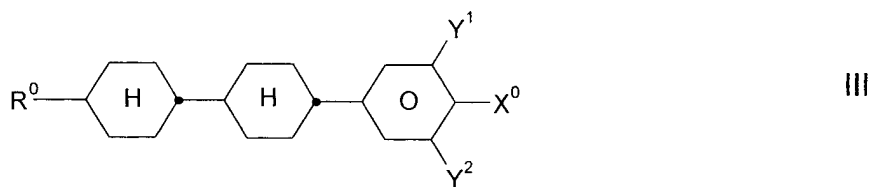
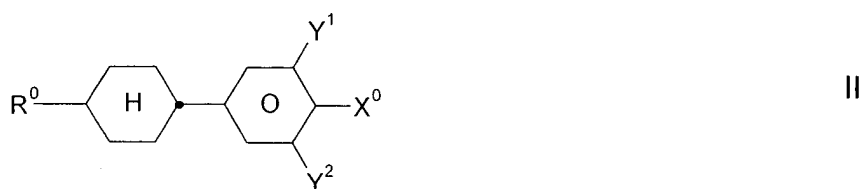
Z CH₂-CH₂, CF₂-CF₂, CH=CH, CF=CF oder eine Einfachbindung,

X H, F, Cl, CF₃, CF₂CF₃, CH₂CF₃ oder CF₂H und

n 1 oder 2,

bedeuten und

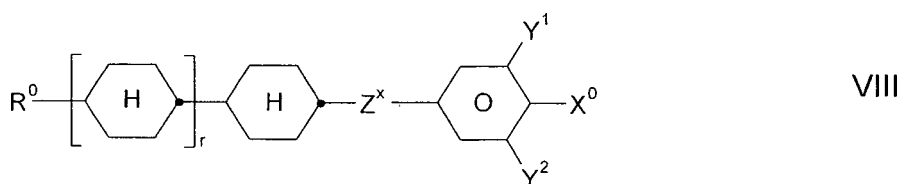
eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VII enthält:

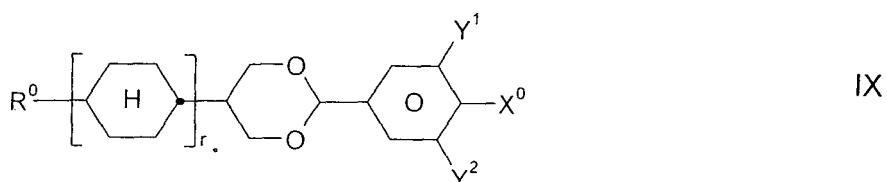


worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

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 bzw. 2 bis 6 C-Atomen,
 Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander H oder F; und
 r : 0 oder 1.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindung(en) ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln VIII und IX enthält:





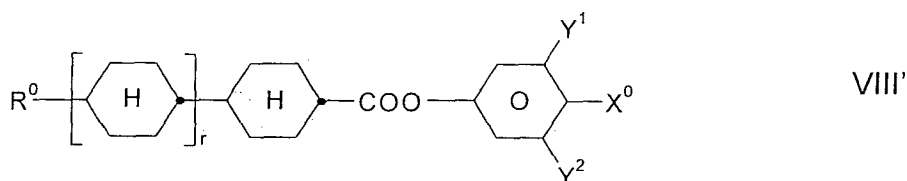
worin

R^0 , X^0 , Y^1 , Y^2 und r die in Anspruch 1 bei Formel V angegebene Bedeutung haben und Z^x CH_2O oder COO bedeutet.

3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindung(en) der Formel I im Gesamtgemisch mindestens 5 Gew.-% beträgt.

4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VII zusammen im Gesamtgemisch 10% bis 70 Gew.-% beträgt.

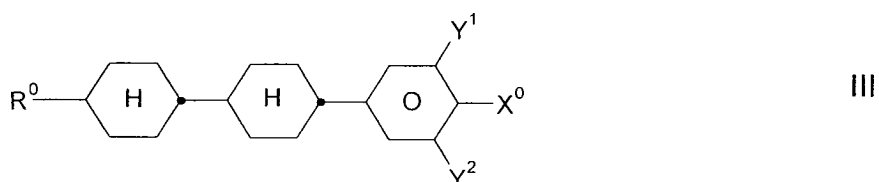
5. Medium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Verbindung der Formel VIII' enthält



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

6. Medium nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß X^0 F oder OCF_3 und Y^2 H oder F bedeuten.

7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindung(en) der Formel III



enthält,

worin

X^0 F, $OCHF_2$ oder OCF_3 ,

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

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

bedeuten.

8. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 für elektrooptische Zwecke.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen