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

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09K 19/30, 19/44

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/16396

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 31. Oktober 1991 (31.10.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00687

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1991 (11.04.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 12 036.8 13. April 1990 (13.04.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG [DE/DE]; Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* COATES, David [GB/GB]; 87 Sopwith Crescent, Merley, Wimborne, Dorset BH21 3SW (GB). RIEGER, Bernhard [DE/JP]; Wacore, Tamagawagakuen, 2834 Ootadaira, Nara-machi, Midoriku, Yokohama-shi, Kanagawa 227 (JP). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). POETSCH, Eike [DE/DE]; Am Buchwald 4, D-6109 Mühltal 6 (DE). REIFFENRATH, Volker [DE/DE]; Jahnstraße 15, D-6101 Roßdorf (DE). PLACH, Herbert [DE/DE]; Wingertsberstraße 5, D-6100 Darmstadt (DE).

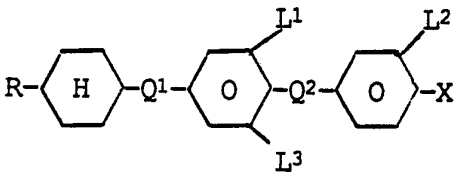
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(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.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



(I)

(57) Abstract

This 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^1, L^2 and L^3 are H or F, X is F, Cl, CF_3, OCF_3 or $OCHF_2$; one of the radicals Q^1 and Q^2 is $-C^2H_4-$ and the other a single bound; and R is alkyl, oxa-alkyl, fluoroalkyl or alkenyl with up to 7 C atoms.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft 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 L^1, L^2 und L^3 jeweils H oder F, X F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$, einer der Reste Q^1 und Q^2 $-C_2H_4-$ und der andere Rest Q^1 oder Q^2 eine Einfachbindung und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.

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		

Flüssigkristallines Medium

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

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 nematiic"), 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.

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.

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 verdrillt nematischer Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-linearen 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 des Widerstands und geringem Dampfdruck erwünscht.

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)-Transistoren auf Silizium-Wafer als Substrat.

2. Dünnfilm-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).

Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative 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 Adressing 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 "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 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. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen nicht den heutigen Anforderungen.

Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig 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 folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

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

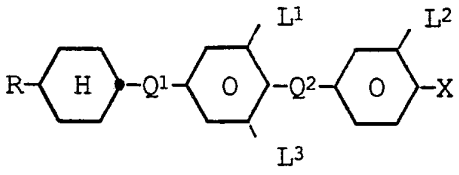
Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

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.

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.

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

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 L^1, L^2 und L^3 jeweils H oder F, X F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$, einer der Reste Q^1 und Q^2 $-C_2H_4-$ und der andere Rest Q^1 oder Q^2 eine Einfachbindung und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 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.

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

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

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

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

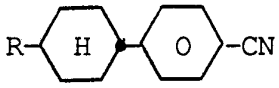
Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei niedrigen Viskositäten bei tiefen Temperaturen (bei -30 °C $\leq$ 600, vorzugsweise $\leq$ 550 mPa.S; bei -40 °C $\leq$ 1800, vorzugsweise $\leq$ 1700 mPa.s) gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\varepsilon \geq 3,5$, vorzugsweise $\geq 4,0$, 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°.

Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984);

G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel



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

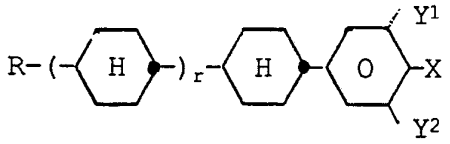
Die erfindungsgemäßen Medien zeichnen sich neben ungewöhnlich weitem nematischen Phasenbereich auch durch außerordentlich hohe elastische Konstanten bei sehr günstigen Viskositätswerten aus, wodurch insbesondere bei Verwendung in STN-Anzeigen deutlich Vorteile gegenüber Medien aus dem Stand der Technik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

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

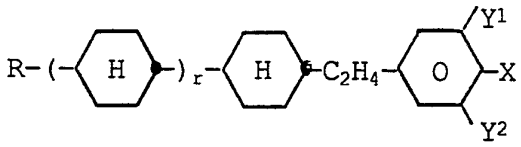
Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

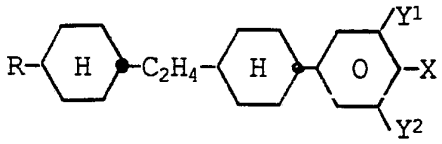
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel II, III und IV:



II



III



IV

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

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

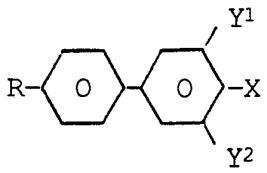
X: F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$

Y^1 und

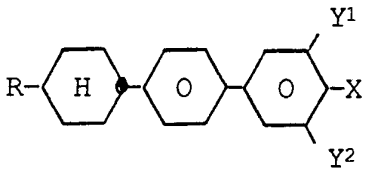
Y^2: jeweils unabhängig voneinander H oder F

r: 0 oder 1.

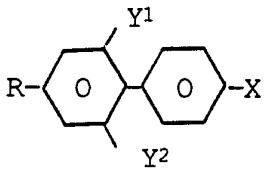
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII:



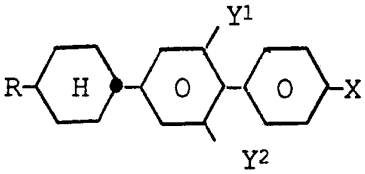
V



VI



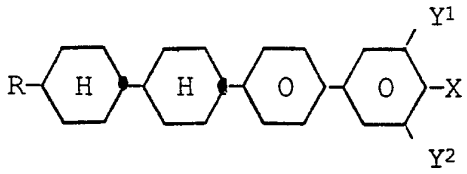
VII



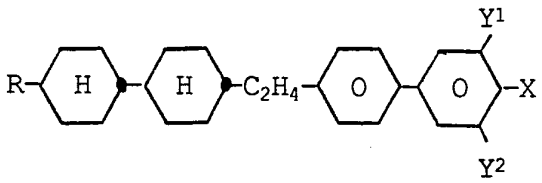
VIII

worin R, X und Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hatten.

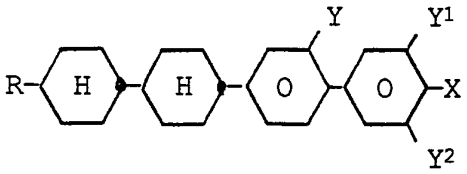
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel IX bis XIV:



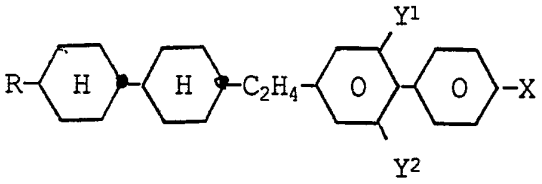
IX



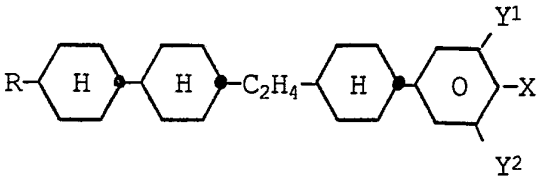
X



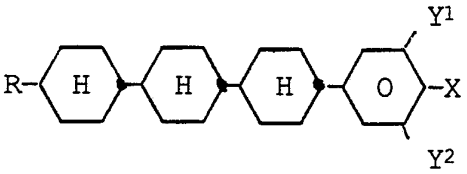
XI



XII



XIII



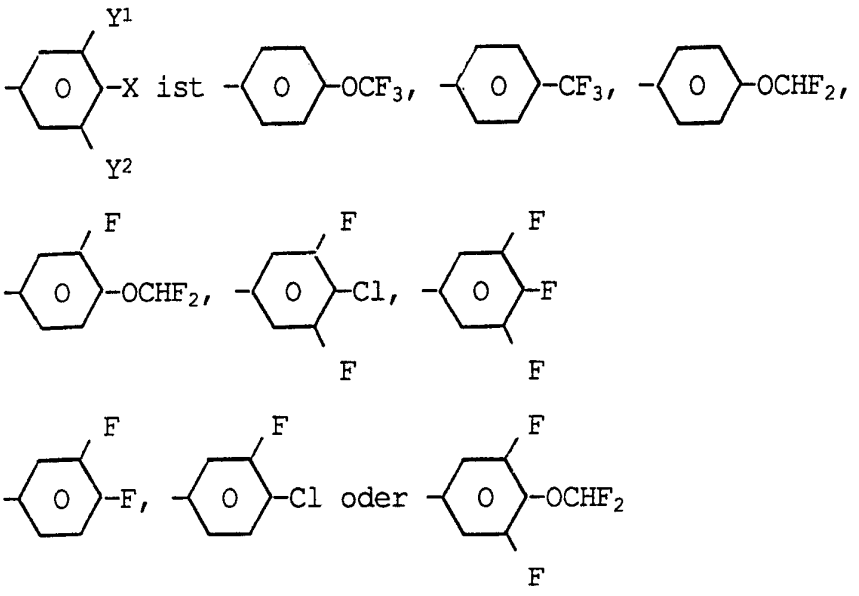
XIV

worin R, X und Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

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

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

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

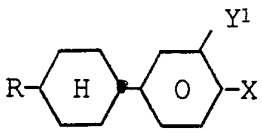
- 

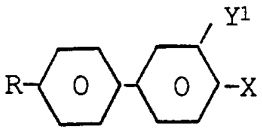
- das Medium enthält Verbindungen der Formeln II und III oder IV

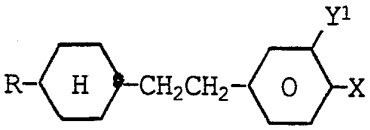
- R ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen

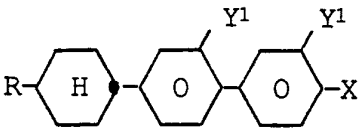
- das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis IV

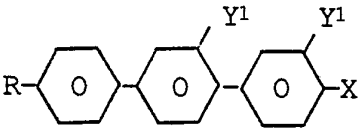
- das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe:

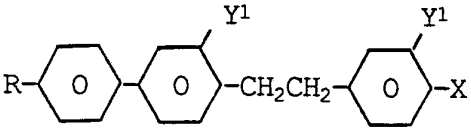


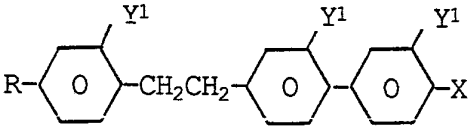












- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV) ist vorzugsweise 1 : 4 bis 1 : 1.

- Medium besteht im wesentlichen aus aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XIV.

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 C_2-C_7-1E-Alkenyl, C_4-C_7-3E-Alkenyl, C_5-C_7-4-Alkenyl, C_6-C_7-5-Alkenyl und C_7-6-Alkenyl, insbesondere C_2-C_7-1E-Alkenyl, C_4-C_7-3E-Alkenyl und C_5-C_7-4-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. Eine Gruppe $-CH_2CH_2-$ in Z^1 bzw. Z^2 führt im allgemeinen zu höheren Werte 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.

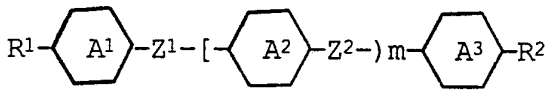
Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III und/oder IV und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb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

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 vorteilhaften 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.

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'



I'

worin

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

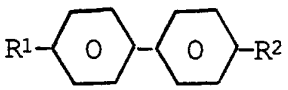
die Ringe A^1, A^2 und A^3 jeweils unabhängig voneinander 1,4-Phenylen, 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexenylen,

Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$, $C\equiv C-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, oder eine Einfachbindung,

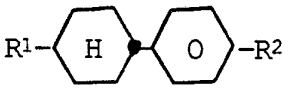
und

m 0, 1 oder 2 bedeutet.

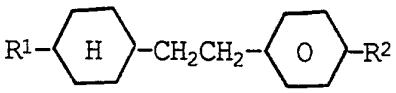
Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II1 bis II7:



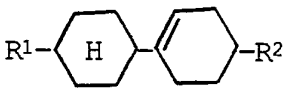
II1



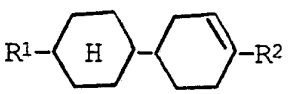
II2



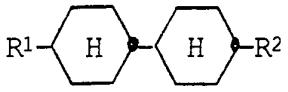
II3

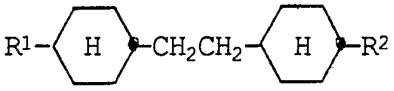


II4



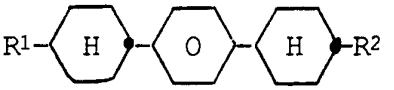
II5

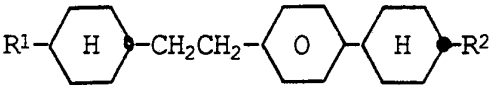

II6

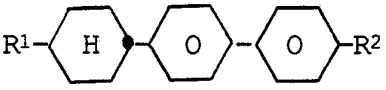

II7

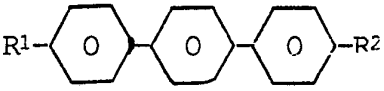
worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben.

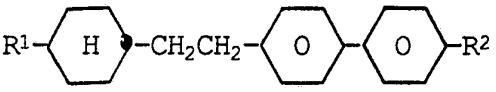
Vorzugsweise enthält Komponente A zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II8 bis II20:

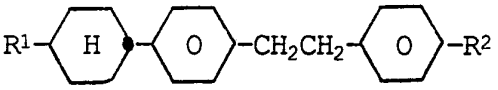

II8

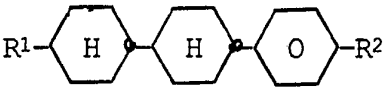

II9

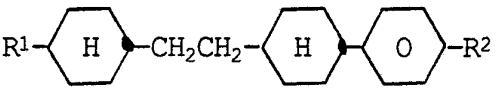

II10

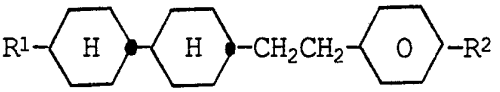

II11

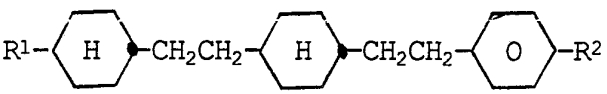

II12

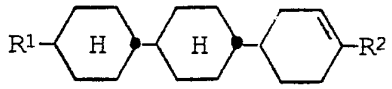

II13


II14

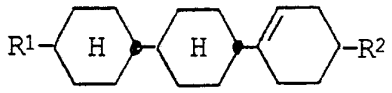

II15


II16

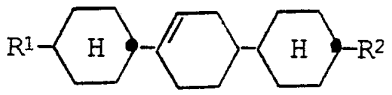

II17



II18



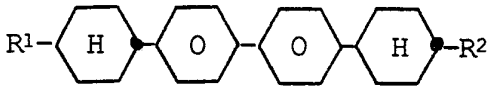
II19



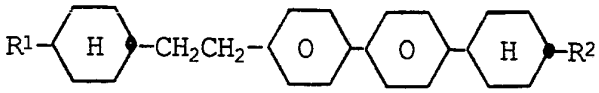
II20

worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II8 bis II17 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

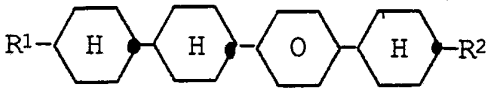
Ferner enthält Komponente A vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II21 bis II25 enthält:



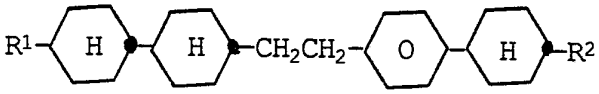
II21



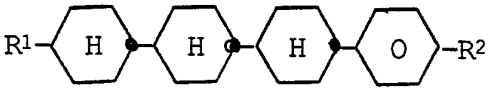
II22



II23



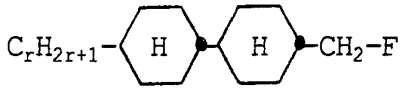
II24

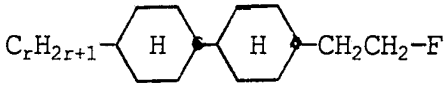


II25

worin R^1 und R^2 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.

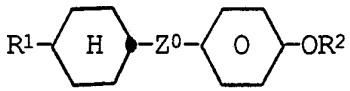
Schließlich sind derartige Mischungen bevorzugt, deren Komponente A eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II26 und II27 enthält:


II26


II27

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

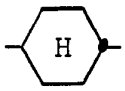
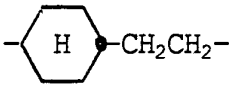
In einigen Fällen erweist sich der Zusatz von Verbindungen der Formel



worin

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

und

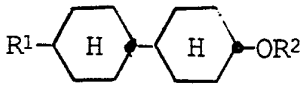
Z^0 eine Einfachbindung, $-CH_2CH_2-$,  oder 

bedeutet,

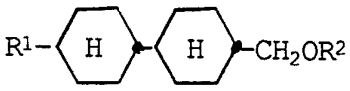
zur Unterdrückung smektischer Phasen als vorteilhaft, obwohl hierdurch der spezifische Widerstand erniedrigt werden kann. Zur Erzielung von für die Anwendung optimaler Parameterkombinationen kann der Fachmann leicht feststellen, ob und falls

ja in welcher Menge diese Verbindungen zugesetzt sein können. Normalerweise werden weniger als 15 %, insbesondere 5-10 % verwendet.

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



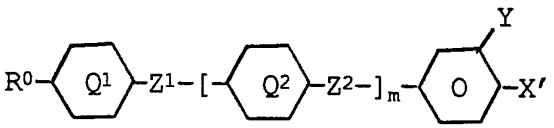
III'



IV'

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

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"



I"

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

R^0 n-Alkyl, n-Alkenyl, n-Alkoxy oder n-Oxaalkyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen, Y H oder F und X' CN, Halogen, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$ 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, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$). 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.

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

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. $\Delta\varepsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$ wobei $\varepsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Molekülläng sachsen und $\varepsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem d Δn-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.

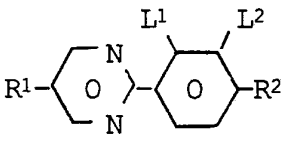
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozente.

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:

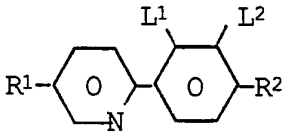
Code für R^1 R^2, L^1, L^2	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nOF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F	H
nOmFF	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	F	F	H
nmF	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	F	H	H

Code für R^1 R^2, L^1, L^2	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
nCF_3	C_nH_{2n+1}	CF_3	H	H	H
$nOCF_3$	C_nH_{2n+1}	OCF_3	H	H	H
$nOCF_2$	C_nH_{2n+1}	$OCHF_2$	H	H	H
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H	H
rVsN	C_nH_{2n+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-	CN	H	H	H
rEsN	C_nH_{2n+1}-O-C_sH_{2s}-	CN	H	H	H
nNF	C_nH_{2n+1}	CN	F	H	H
nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H	H
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F	F
nF.F.F.F.	C_nH_{2n+1}	F	F	F	F

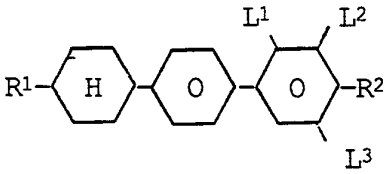
Tabelle A:



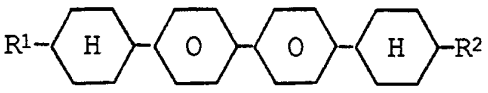
PYP



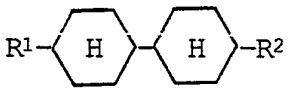
PYRP



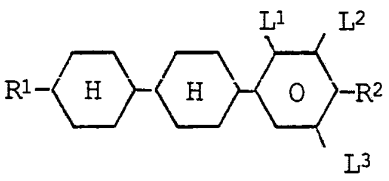
BCH



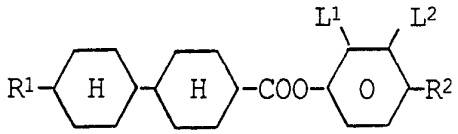
CBC



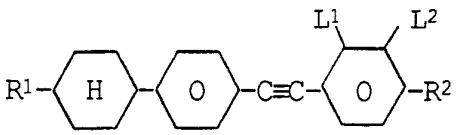
CCH



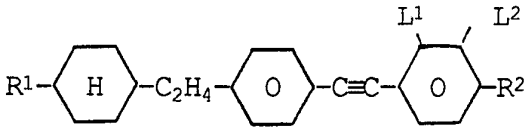
CCP



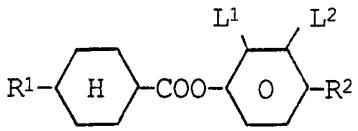
CP



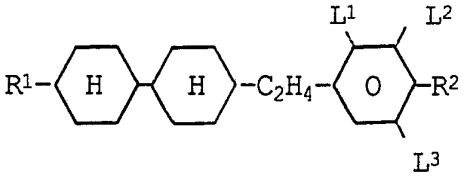
CPTP



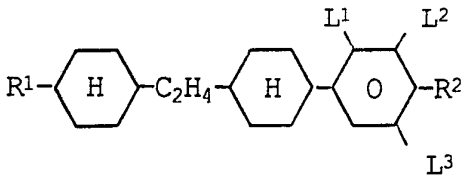
CEPTP



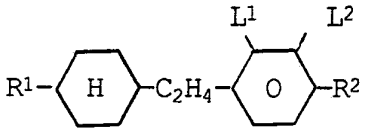
D



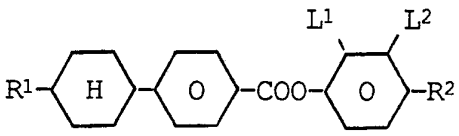
ECCP



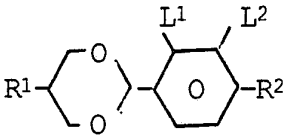
CECP



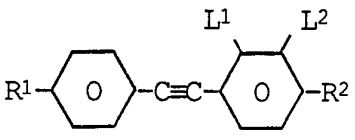
EPCH



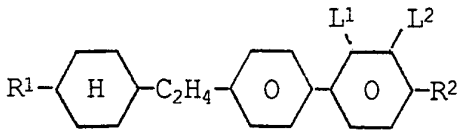
HP



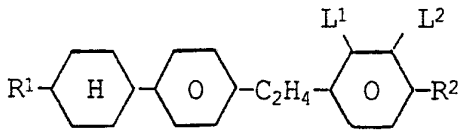
PDX



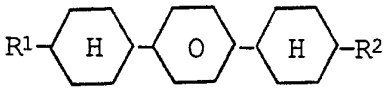
PTP



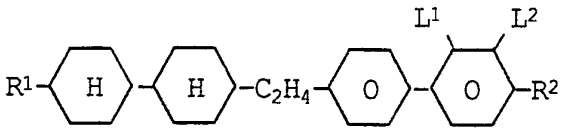
BECH



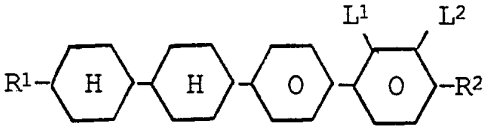
EBCH



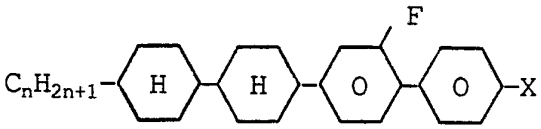
CPC



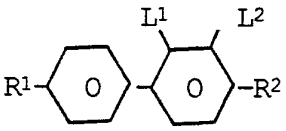
CCEB



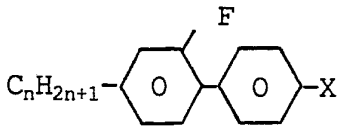
CCB



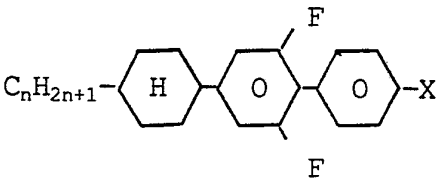
CCB-n.FX



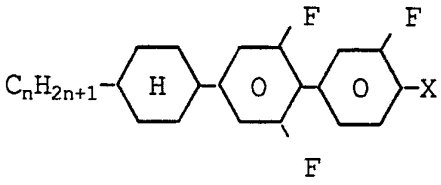
B



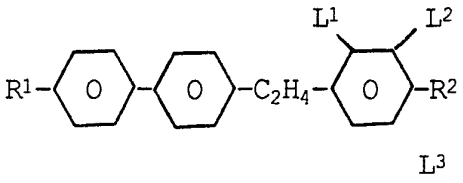
B-n.FX



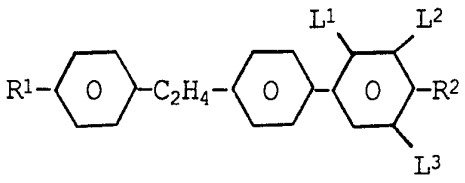
CUP-nX



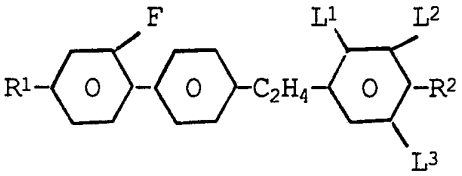
CUP-nX.F



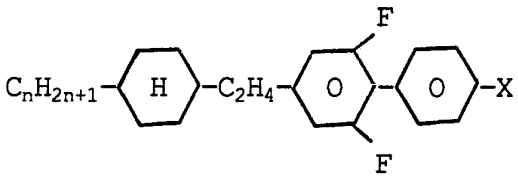
ET



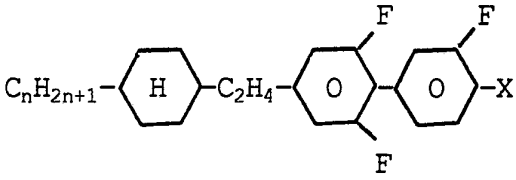
BEP



FET

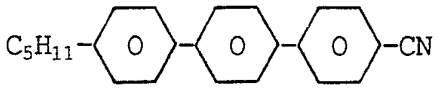


CEUP-nX

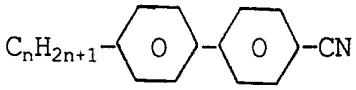


CEUP-nX.F

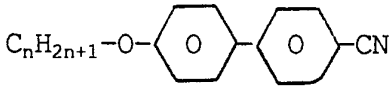
Tabelle B:



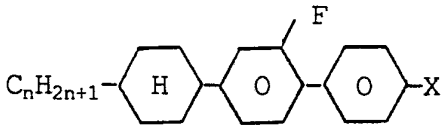
T15



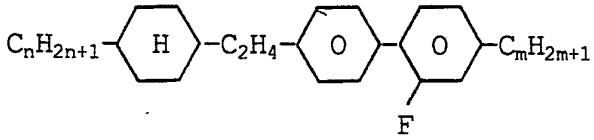
K3n



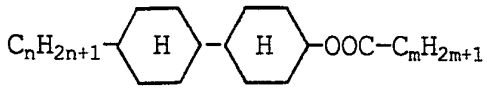
M3n



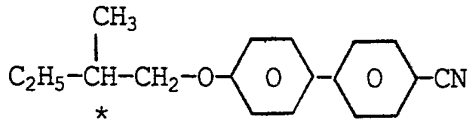
BCH.n.FX



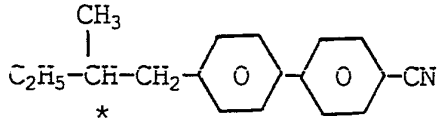
Inm



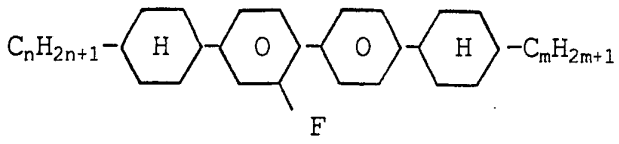
C-nm



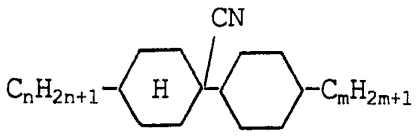
C15



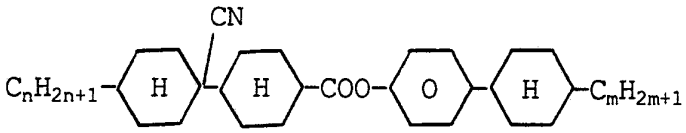
CB15



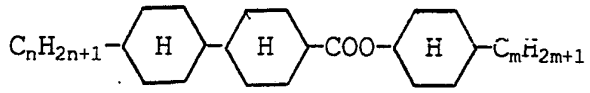
CBC-nmF



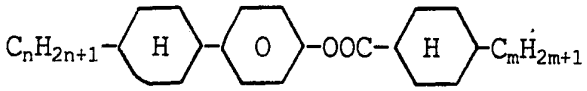
CCN-nm



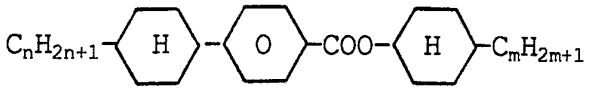
CCPC-nm



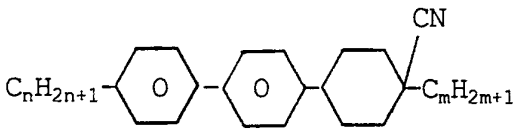
CH-nm



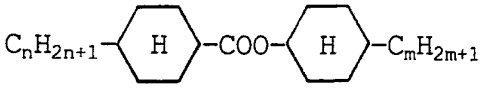
HD-nm



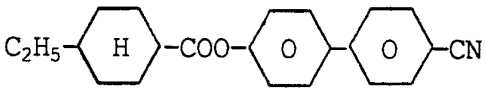
HH-nm



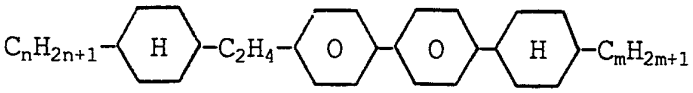
NCB-nm



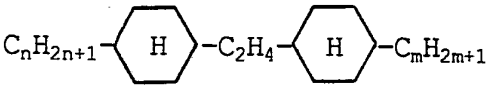
OS-nm



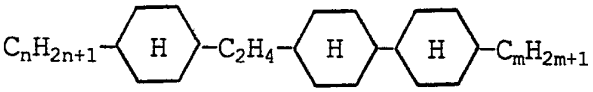
CHE



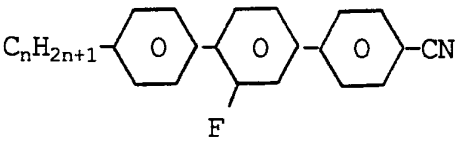
ECBC-nm



ECCH-nm



CCH-n1Em



T-nFn

Beispiel 1

PCH-3	9 %	
EBCH-3F	8 %	
EBCH-3F.F	10 %	
BECH-3F.F	8 %	T_c = 73 °C
CCP-2OCF$_3$	6 %	Δn = 0,09
CCP-3OCF$_3$	13 %	
CCP-4OCF$_3$	8 %	
CCP-5OCF$_3$	13 %	
CBC-33F	2 %	
CBC-55F	3 %	
PCH-5F	10 %	
PCH-7F	10 %	

Beispiel 2

PCH-3Cl	12 %
PCH-5Cl	10 %
PCH-3Cl.F	10 %
BECH-3F.F	8 %
CCP-2F.F	8 %
CCP-3F.F	12 %
CCP-5F.F	12 %
CCB-3.FF	3 %
CCB-5.FF	3 %
BCH-3F.F	12 %
BCH-5F.F	10 %

Beispiel 3

PCH-3	9 %	
EBCH-3F	10 %	
EBCH-3F.F	12 %	
BECH-3F.F	9 %	T_c = 70 °C
CCP-2OCF$_3$	5 %	Δn = 0,09
CCP-3OCF$_3$	13 %	
CCP-4OCF$_3$	5 %	
CCP-5OCF$_3$	12 %	
CBC-33F	2 %	
CBC-5F	3 %	
PCH-5F	10 %	
PCH-6F	10 %	

Beispiel 4

PCH-3Cl	15 %
PCH-5Cl	10 %
PCH-3Cl.F	10 %
BECH-3F.F	10 %
CCP-2F.F	10 %
CCP-3F.F	12 %
CCP-5F.F	12 %
CCB-3.FF	3 %
CCB-5.FF	3 %

Beispiel 5

PCH-5F.F	5 %	T_c = 66 °C
PCH-6F.F	3 %	Δn = 0,090
PCH-7F.F	4 %	V_{10} = 1,4 V
CCP-2OCF3.F	9 %	η = 21 mPa.s
CCP-3OCF3.F	12 %	
CCP-4OCF3.F	10 %	
CCP-5OCF3.F	12 %	
CUP-2F	6 %	
CUP-3F	9 %	
CUP-5F	11 %	
CEUP-3F	10 %	
CEUP-5F	9 %	

Beispiel 6

PCH-5F.F	5 %	T_c = 95 °C
PCH-7F.F	6 %	V_{10} = 1,85 V
CCP-2OCF3.F	7 %	Δn = 0,090
CCP-3OCF3.F	10 %	
CCP-5OCF3.F	9 %	
CUP-3F	12 %	
CUP-5F	12 %	
CEUP-3F	11 %	
CEUP-5F	12 %	
CCB-3.FOCF3	6 %	
CCB-4.FOCF3	5 %	
CCB-5.FOCF3	5 %	

Beispiel 7

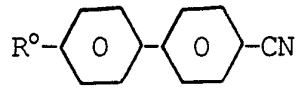
PCH-5CL.F	5 %	T_c = 97 °C
PCH-7CL.F	6 %	V_{10} = 1,8 V
CCP-2OCF3.F	7 %	Δn = 0,099
CCP-3OCF3.F	10 %	
CCP-5OCF3.F	9 %	
CUP-3F	12 %	
CUP-5F	12 %	
CEUP-3F	11 %	
CEUP-5F	12 %	
CCB-3.FOCF3	6 %	
CCB-4.FOCF3	5 %	
CCB-5.FOCF3	5 %	

Die voranstehenden flüssigkristallinen Medien der Beispiele 1 bis 7 eignen sich insbesondere für MFK-Anzeigen.

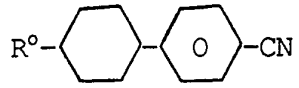
Mit Hilfe der Verbindungen der Formel I lassen sich jedoch auch flüssigkristalline Medien für STN-Anzeigen herstellen.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien für STN-Anzeigen weisen in der Regel eine Doppelbrechung zwischen 0,12 und 0,17, vorzugsweise 0,12 und 0,15, insbesondere 0,125 und 0,145, auf.

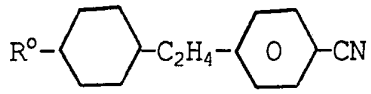
Als polare Verbindungen enthalten sie neben den Verbindungen der Formel I eine, zwei oder mehrere Verbindungen der Formel I", vorzugsweise solche, worin X' CN oder Cl bedeutet, insbesondere solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus I"a bis I"u:



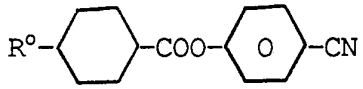
I"a



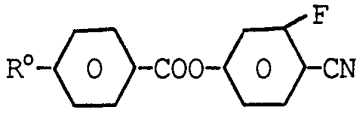
I"b



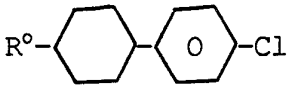
I"c



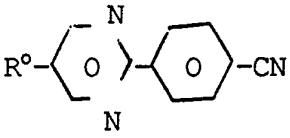
I"d



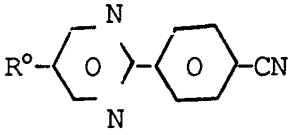
I"e



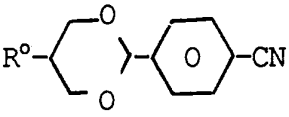
I"f



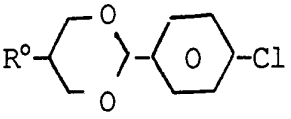
I"g



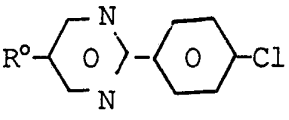
I"h



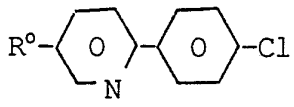
I"i



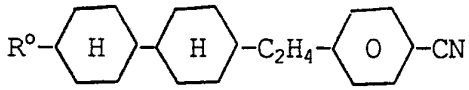
I"j



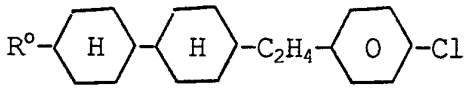
I"k



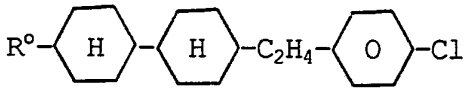
I"l



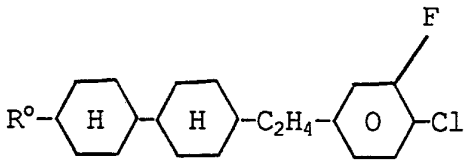
I"m



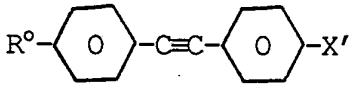
I"n



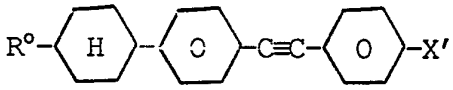
I"o



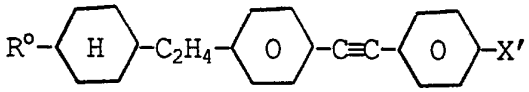
I"p



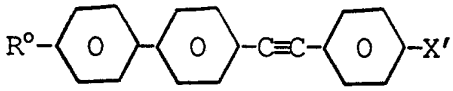
I"q



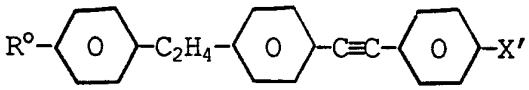
I"r



I"s



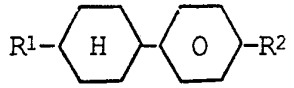
I"t

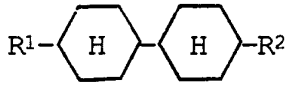


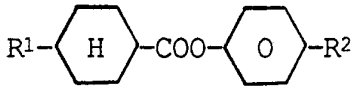
I"u

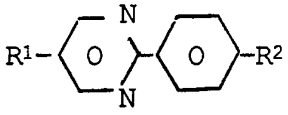
worin R° und X' die für Formel I" gegebene Bedeutung besitzt. Die 1,4-Phenylengruppe der Formeln I"a bis I"u können 1 oder mehrfach durch Fluor substituiert sein.

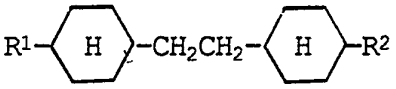
Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Medien für STN-Anzeigen 0-40 %, vorzugsweise 5 % bis 35 %, insbesondere 10 % bis 30 % einer flüssigkristallinen Komponente der Formel I' mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe I'a bis I'n:


I'a

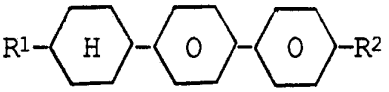

I'b

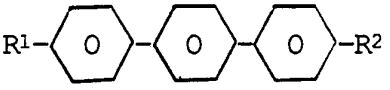

I'c

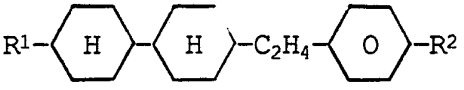

I'd

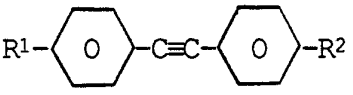

I'e

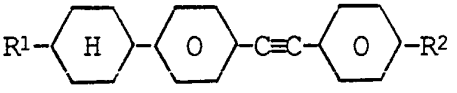

I'f

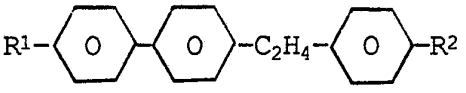

I'g

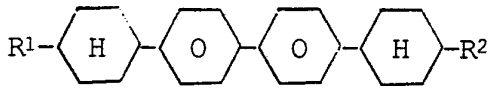

I'h


I'i

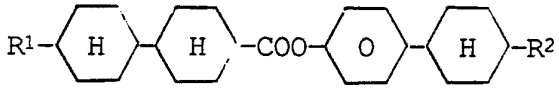

I'j


I'k


I'l



I'm



I'n

worin R^1 und R^2 die für Formel I' angegebene Bedeutung besitzen, vorzugsweise aber Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 8, insbesondere 2 bis 5, C-Atome bedeuten und die 1,4-Phenylengruppen jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

Die in den STN-Anzeigen verwendeten Flüssigkristallmischungen sind dielektrisch positiv mit $\Delta\varepsilon \geq 1$, vorzugsweise ≥ 3, insbesondere ≥ 5.

Sie weisen günstige Werte für die Schwellenspannung V_{th} und für die Fließviskosität auf.

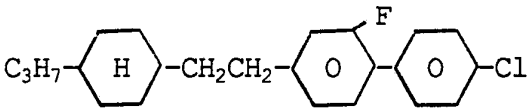
Die erfindungsgemäßen STN-Mischungen sind weiter durch vorteilhafte Werte für die Steilheit der elektrooptischen Kennlinie gekennzeichnet und können mit hohen Multiplexraten betrieben werden.

Darüberhinaus weisen sie eine hohe Stabilität und günstige Werte für den elektrischen Widerstand und die Frequenzabhängigkeit der Schwellenspannung auf.

Die folgenden Beispiele betreffen erfindungsgemäße flüssigkristalline Medien für STN-Zellen:

Beispiel A

Es wird ein flüssigkristallines Medium für eine STN-Zelle (Verdrillung 240°) hergestellt, bestehend aus:

ECCP-3Cl	10,4 %
ECCP-5Cl	14,4 %
ECCP-5Cl.F	10,4 %
PCH-3	9,6 %
G9	10,4 %
K6	9,6 %
CCPC-35	4,8 %
D-35	8,0 %
ME-2N.F	2,4 %
	20,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalische Eigenschaften auf:

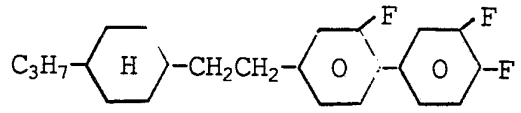
N - I = 99 °C; Δn = 0,138; Viskosität (20 °C) = 24 mm²/s; V_{th} = 2,43 Volt.

Beispiel B

Es wird ein flüssigkristallines Medium für eine STN-Zelle (Verdrillung 240°) hergestellt, bestehend aus:

ECCP-3Cl	10,4 %
ECCP-5Cl	14,4 %
ECCP-5Cl.F	10,4 %
PCH-3	9,6 %

G9	10,4 %
K6	9,6 %
CCPC-35	4,8 %
D-35	8,0 %
ME-2N.F	2,4 %



20,0 %

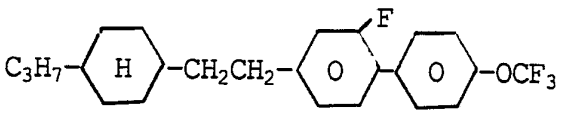
Diese Mischung weist folgende physikalische Eigenschaften auf:

N - I = 89 °C; Δn = 0,128; Viskosität (20 °C) = 23 mm²/s; V_{th} = 2,23 Volt.

Beispiel C

Es wird ein flüssigkristallines Medium für eine STN-Zelle (Verdrillung 240°) hergestellt, bestehend aus:

ECCP-3Cl	8,0 %
ECCP-5Cl	8,0 %
ECCP-5Cl.F	4,0 %
ECCP-3Cl.F	6,4 %
K6	9,6 %
K9	8,0 %
CCPC-35	4,0 %
CCPC-33	3,2 %
PCH-302	8,8 %
CCH-302	20,0 %



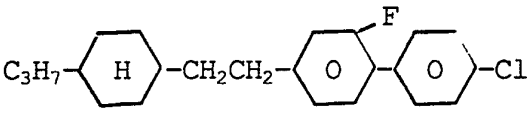
20,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalische Eigenschaften auf:

N - I = 87 °C; Δn = 0,122; Viskosität (20 °C) = 17 mm²/s; V_{th} = 2,26 Volt.

Beispiel D

Es wird ein flüssigkristallines Medium für eine STN-Zelle (Verdrillung 240°) hergestellt, bestehend aus:

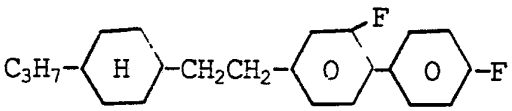
ECCP-3Cl	8,0 %
ECCP-5Cl	8,0 %
ECCP-5Cl.F	4,0 %
ECCP-3Cl.F	6,4 %
K6	9,6 %
K9	8,0 %
CCPC-35	4,0 %
CCPC-33	3,2 %
PCH-302	8,8 %
CCH-302	20,0 %
	20,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalische Eigenschaften auf:

N - I = 93 °C; Δn = 0,131; Viskosität (20 °C) = 19 mm²/s; V_{th} = 2,35 Volt.

Beispiel E

Es wird ein flüssigkristallines Medium für eine STN-Zelle (Verdrillung 240°) hergestellt, bestehend aus:

ECCP-3Cl	8,0 %
ECCP-5Cl	8,0 %
ECCP-5Cl.F	4,0 %
ECCP-3Cl.F	6,4 %
K6	9,6 %
K9	8,0 %
CCPC-35	4,0 %
CCPC-33	3,2 %
PCH-302	8,8 %
CCH-302	20,0 %
	20,0 %

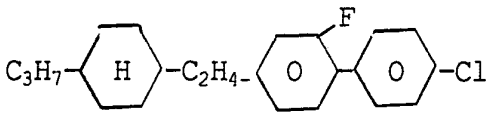
Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N - I = 87 °C; Δn = 0,123; Viskosität (20 °C) = 18 mm²/s; V_{th} = 2,40 Volt.

Beispiel F

PCH-3CL	10,0 %
PCH-5CL	10,0 %
ECCP-3CL	12,0 %
ECCP-5CL	12,0 %
ECCP-3CL.F	6,0 %
CCPC-33	5,0 %

K6	10,0 %
PCH-3	10,0 %
G9	5,0 %
CBC-33F	3,0 %
PYP-3N.F	3,0 %
PYP-5N.F	4,0 %



10,0 %

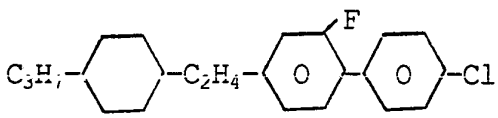
Diese Mischung weist folgende Eigenschaften auf:

N-I 85 °C; Δn = 0,134; Viskosität (20 °C): 21 mm²/s

$\Delta\varepsilon$ = +10,6

Beispiel G

PCH-3CL	10,0 %
PCH-5CL	10,0 %
ECCP-3CL	12,0 %
ECCP-5CL	12,0 %
ECCP-3CL.F	6,0 %
CCPC-33	5,0 %
K6	10,0 %
PCH-3	10,0 %
G9	5,0 %
CBC-33F	3,0 %
ME3N.F	7,0 %

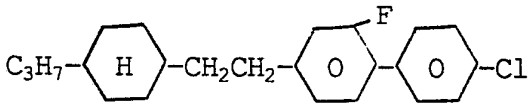


10,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I 85,5 °C; Δn = 0,132; Viskosität (20 °C): 21 mm²/s; Δε = 11,0.

Beispiel H

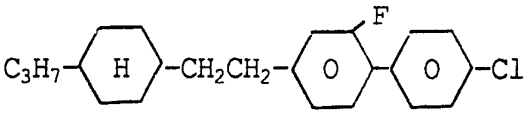
EPCH-3CL	10,0 %
PCH-5CL	10,0 %
ECCP-3CL	12,0 %
ECCP-5CL	12,0 %
ECCP-3CL.F	6,0 %
CCPC-33	5,0 %
K6	10,0 %
PCH-3	10,0 %
G9	5,0 %
CBC-33F	3,0 %
ME3N.F	7,0 %
	10,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I = 87,5 °C; Δn = 0,131; Viskosität (20 °C) = 21 mm²/s; Δε = 11,0.

Beispiel I

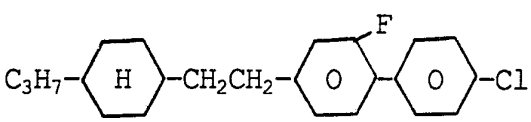
PCH-3CL	10,0 %
PCH-5CL	10,0 %
ECCP-3CL	12,0 %
ECCP-5CL	12,0 %
ECCP-3CL.F	6,0 %

CCPC-33	5,0 %
K6	6,0 %
PDX-3	10,0 %
G9	9,0 %
CBC-33F	3,0 %
ME3N.F	7,0 %
	10,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I = 86 °C; Δn = 0,129; Viskosität (20 °C) = 22 mm²/s; $\Delta\varepsilon$ = +12,4.

Beispiel J

ECCP-3CL	15,0 %
ECCP-5CL	14,0 %
PCH-3	10,0 %
BECH-3CL.F	12,0 %
EBCH-3CL.F	6,0 %
EBCH-5CL	6,0 %
PYP-3N.F	6,0 %
PDX-3	5,0 %
CCPC-33	5,0 %
CBC-33F	5,0 %
PDX-5	4,0 %
	12,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I = 120 °C; Δn = 0,146; Viskosität (20 °C) = 29 mm²/s; $\Delta\varepsilon$ = +10,0.

Beispiel K

ECCP-3CL	15,0 %
ECCP-5CL	14,0 %
PCH-3	10,0 %
BECH-3CL.F	12,0 %
EBCH-3CL.F	6,0 %
EBCH-5CL	6,0 %
PYP-3N.F	6,0 %
PDX-3	5,0 %
CCPC-33	5,0 %
PDX-5	4,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I 118 °C; Δn = 0,149; Viskosität (20 °C) = 29,0 mm²/s; $\Delta\varepsilon$ = 10,3.

Beispiel L

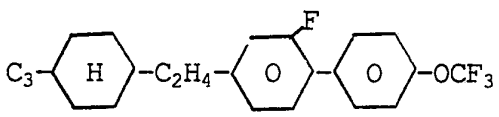
ECCP-32	12,0 %
ECCP-35	12,0 %
PCH-3	12,0 %
G9	10,0 %
PDX-3CL	8,0 %
FET-5CL	10,0 %

BECH-3CL.F	10,0 %
CCPC-33	7,0 %
K6	10,0 %
PYP-3N.F	4,0 %
PYP-5N.F	5,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I = 82,4 °C; Δn = 0,142; Viskosität (20 °C) = 23 mm²/s; $\Delta\varepsilon$ = +10,8.

Beispiel M

CEUP-5CL	12,0 %
CEUP-5Cl.F	10,0 %
ECCP-3CL	10,0 %
ECCP-5CL	10,0 %
PCH-3	10,0 %
G9	10,0 %
PCH-3CL	10,0 %
PYP-3N.F	5,0 %
CCPC-33	4,0 %
K6	4,0 %
	15,0 %

Diese Mischung weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I 75,5 °C; Δn = 0,131; Viskosität (20 °C) = 22 mm²/s; $\Delta\varepsilon$ = +9,9.

Beispiel N

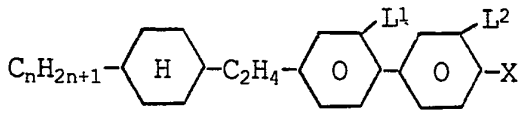
Eine Basismischung (A), bestehend aus

ECCP-3CL.F	9 %
ECCP-5CL.F	5 %
ECCP-3CL	10 %
ECCP-5CL.F	10 %
K6	12 %
K9	10 %
CCH-303	25 %
PCH-302	11 %
CCPC-33	4 %
CCPC-35	5 %

weist folgende Eigenschaften auf:

N-I 87,5 °C; Δn = 0,118; Viskosität (20 °C) 18 mm²/s;
V_{th} = 2,31 Volt.

Es werden erfindungsgemäße STN-Mischungen hergestellt bestehend aus 80 % Basismischung (A) und 20 % einer Verbindung der Formel Ia



Ia

Die physikalischen Eigenschaften dieser Mischungen sind Tabelle I zu entnehmen (Schwellenspannung gemessen in einer 180° verdrillten STN-Zelle):

Tabelle I

n	3	3	3
L^1	F	F	H
L^2	H	H	F
X	OCF_3	Cl	Cl
N-I (°C)	86,9	92,6	93,3
Viskosität (mm^2/s)	17,0	19,3	19,1
Δn	0,12184	0,13124	0,13188
V_{th} (Volt)	2.262	2.346	2.304

Beispiel O

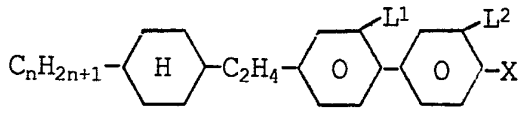
Eine Basismischung (B), bestehend aus

ECCP-3CL	12,98 %
ECCP-5CL	17,98 %
ECCP-5CL.F	13,07 %
PCH-3	11,99 %
G9	12,98 %
K6	12 %
CCPC-35	5,99 %
D-35	10,01 %
ME-2N.F	3,0 %

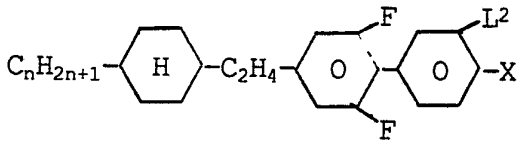
weist folgende physikalischen Eigenschaften auf:

N-I = 94,9 °C; Viskosität (20 °C) = 23,05 mm^2/s, Δn = 0,1283; V_{th} = 2,34 Volt.

Es werden erfindungsgemäße STN-Mischungen hergestellt bestehend aus verschiedenen Mengen an Basismischung (B) und einer Verbindung der Formel Ia bzw. CEUPnX.L^2



Ia



CEUP-nX.L^2

Die physikalischen Eigenschaften dieser Mischungen sind Tabelle II zu entnehmen (Schwellenspannungen gemessen in einer 240° verdrillten STN-Zelle)

Tabelle IIa

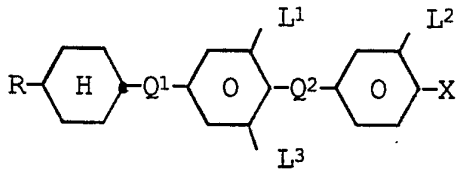
Verbindung	Ia	Ia	Ia
n	3	3	3
L^1	H	F	F
L^2	F	H	F
X	Cl	Cl	F
Anteil	19,98 %	19,96 %	10,16 %
N-I (°C)	100,0	99,1	89,1
Viskosität (mm^2/s)	24,65	24,46	23,68
Δn	0,13917	0,13803	0,12861
V_{th}	2,366	2,431	2,226

Tabelle IIb

Verbindung	CEUP-5F	CEUP-5Cl	CEUP-5Cl.F	CEUP-5F.F	CEUP-5CF_3	CEUP-5OCF_3
Anteil	10 %	20 %	20 %	19,99 %	9,97 %	20 %
N-I (°C)	91,6	93,5	89,2	84,5	90,6	88,7
Viskosität (mm^2/s)	23,98	26,75	27,58	25,73	24,70	23,46
Δn	0,12712	0,13271	0,13108	0,12533	0,12784	0,12541
V_{th} 240°	2,283	2,240	2,162	2,078	2,179	2,247

Patentansprüche

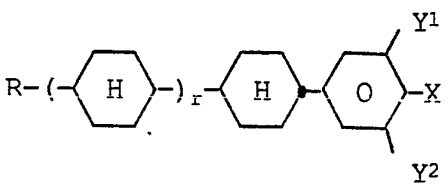
1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



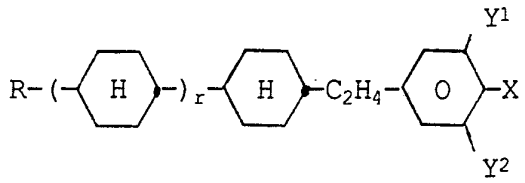
I

enthält, worin L^1, L^2 und L^3 jeweils H oder F, X F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$, einer der Reste Q^1 und Q^2 $-C_2H_4-$ und der andere Rest Q^1 oder Q^2 eine Einfachbindung und R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen bedeutet.

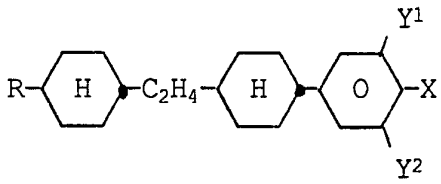
2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel II, III und IV enthält:



II



III



IV

worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

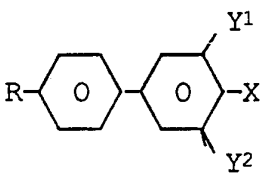
R: Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 7 C-Atomen

X: F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$

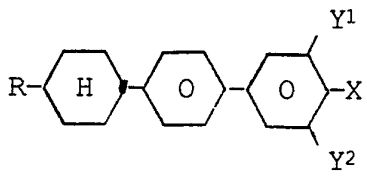
Y^1 und
Y^2: jeweils unabhängig voneinander H oder F

r: 0 oder 1.

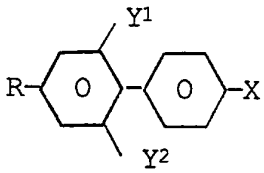
3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII enthält:



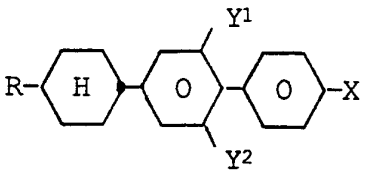
V



VI



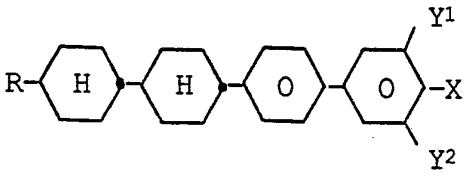
VII



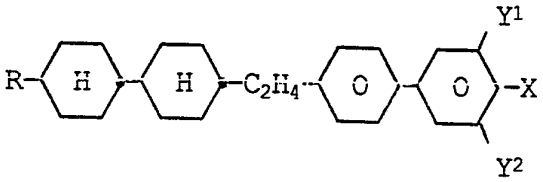
VIII

worin R, r, X, Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

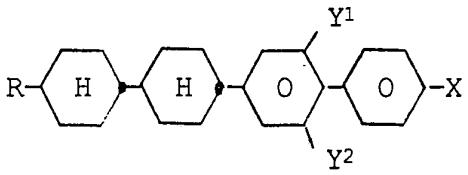
4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel IX bis XIV enthält:



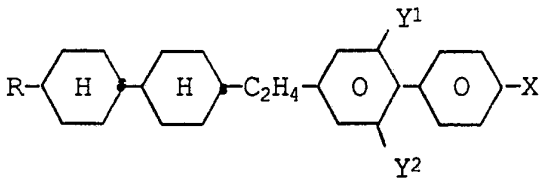
IX



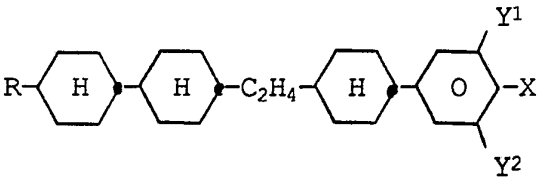
X



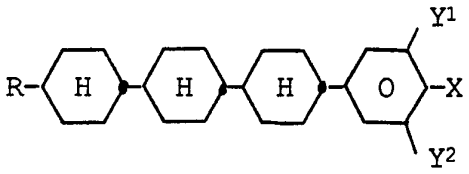
XI



XII



XIII



XIV

worin R, X, Y^1 und Y^2 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 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.

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.

8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XIV besteht.

9. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.

10. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/00687

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[5] C 09 K 19/30, 19/44

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System [8]	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C 09 K 19/

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	DE, A, 3233641 (DAINIPPON INK) 24 march 1983 see page 4, lines 4-16; table 1; page 9, lines 1-23; claims 1,7-15	1,9,10
X	WO, A, 8504874 (MERCK) 7 November 1985 see page 3, line 11 - page 4, line 8; page 5, lines 13-19; page 7, line 27 - page 8, line 3; page 12, lines 26-31; claims 1,21,22	1,6,8-10
X	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30 December 1986 see column 1, lines 6-8; page 3; page 4; page 7; example 7; claims 1,6,9	1-3,6,9,10

./.

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"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.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
3 July 1991 (03.07.91)	6 September 1991 (06.09.91)

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
P,X, Y	EP, A, 0416117 (CHISSO) 13 march 1991 (13.03.91) see page 2, lines 3-6; page 3, line 26 - page 4, line 21, lines 45-50; page 6, lines 21-32; examples 10, 15-17; claims 1,7	1-10
X,Y	WO, A, 9001056 (MERCK) 8 February 1990 see page 1 ; page 2; page3, lines 1-13; page 4, lines 17-24; page 6, line 31; page 7, line 7; page 8, line 6; page 9, line 7, lines 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	DE, A, 4027840 (MERCK) 7 March 1991 see page 2, lines 3-43; page 3, lines 58-61; page 20, line 60 - page 21, line 6, line 67 - page 22, line 2; example 58,59,81,82,112,113,134,135, 158,159; claims 1-5	1-3, 5-10
P,X	WO, A, 9015115 (MERCK) 13 December 1990 see page 1;page 3, lines 9-13; page 4, lines 3-6; page 14; page 17, lines 6-11; example 6; claims 1-4, 6-8	1,6,9,10

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9100687 SA 46337

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 27/08/91
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
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
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86
		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A- 2289682	29-11-90
		WO-A- 9009419	23-08-90
WO-A- 9001056	08-02-90	DE-A- 3909802	05-04-90
		EP-A- 0381728	16-08-90
		JP-T- 3500413	31-01-91
DE-A- 4027840	07-03-91	AU-A- 6279690	08-04-91
		WO-A- 9103450	21-03-91
		EP-A- 0441932	21-08-91
WO-A- 9015115	13-12-90	WO-A- 9015113	13-12-90
		EP-A- 0426815	15-05-91
		EP-A- 0428666	29-05-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00687

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, 19/44

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 09 K 19/

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	DE, A, 3233641 (DAINIPPON INK) 24. März 1983 siehe Seite 4, Zeilen 4-16; Tabelle 1; Seite 9, Zeilen 1-23; Ansprüche 1,7-15 --	1,9,10
X	WO, A, 8504874 (MERCK) 7. November 1985 siehe Seite 3, Zeile 11 - Seite 4, Zeile 8; Seite 5, Zeilen 13-19; Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 3; Seite 12, Zeilen 26-31; Ansprüche 1,21,22 --	1,6,8-10
X	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30. Dezember 1986 siehe Spalte 1, Zeilen 6-8; Seite 3; Seite 4; Seite 7; Beispiel 7; Ansprüche 1,6,9 --	1-3,6,9,10
	./.	

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
3. Juli 1991	06. 09. 91
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	Nuria TORIBIO

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
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 45-50; Seite 6. Zeilen 21-32; Beispiele 10,15-17; Ansprüche 1,7 --	1-10
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, Zeile 31; Seite 7, Zeile 7; Seite 8, Zeile 6; Seite 9, Zeile 7, Zeilen 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	DE, A, 4027840 (MERCK) 7. März 1991 siehe Seite 2, Zeilen 3-43; Seite 3, Zeilen 58-61; Seite 20, Zeile 60 - Seite 21, Zeile 6, Zeile 67 - Seite 22, Zeile 2; Beispiele 58,59,81,82,112,113,134,135,158, 159; Ansprüche 1-5 --	1-3,5-10
P,X	WO, A, 9015115 (MERCK) 13. Dezember 1990 siehe Seite 1; Seite 3, Zeilen 9-13; Seite 4, Zeilen 3-6; Seite 14; Seite 17, Zeilen 6-11; Beispiel 6; Ansprüche 1-4,6-8 ----------	1,6,9,10

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9100687
SA 46337

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 27/08/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
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
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A-	61282328	12-12-86
		US-A-	4917819	17-04-90
		US-A-	4797228	10-01-89
EP-A- 0416117	13-03-91	JP-A-	2289682	29-11-90
		WO-A-	9009419	23-08-90
WO-A- 9001056	08-02-90	DE-A-	3909802	05-04-90
		EP-A-	0381728	16-08-90
		JP-T-	3500413	31-01-91
DE-A- 4027840	07-03-91	AU-A-	6279690	08-04-91
		WO-A-	9103450	21-03-91
		EP-A-	0441932	21-08-91
WO-A- 9015115	13-12-90	WO-A-	9015113	13-12-90
		EP-A-	0426815	15-05-91
		EP-A-	0428666	29-05-91

EPO FORM P0473

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