

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2002 (12.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/099010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C09K 19/30**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04704

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. April 2002 (29.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 26 768.1 1. Juni 2001 (01.06.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLASEN-MEMMER, Melanie** [DE/DE]; Hauptstrasse 31A, 67259 Heuchelheim (DE). **KLEMENT, Dagmar** [DE/DE]; Otzbergring 65 a, 64846 Gross-Zimmern (DE). **BREMER, Matthias** [DE/DE]; Scheppallee 51, 64295 Darmstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

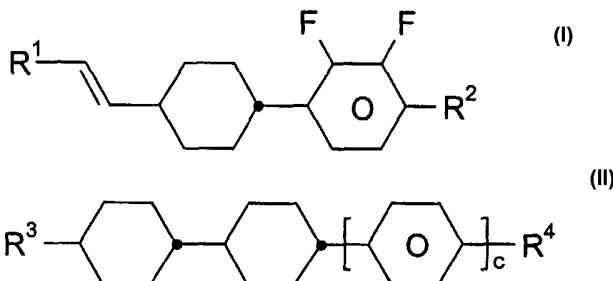
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM

WO 02/099010 A1



besitzen.

(57) Abstract: The invention relates to a liquid crystalline medium characterized by containing one or more compounds of general formula (I) and one or more compounds of formula (II), wherein R¹, R², R³, R⁴ and c have the meanings as cited in Claim No. 1.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I enthält (I) und eine oder mehrere Verbindungen der Formel II (II) enthält, worin R¹, R², R³, R⁴ und c die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung

Flüssigkristallines Medium

Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium, insbesondere ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines
5 Gemisches von Verbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie, sowie dessen Verwendung für elektrooptische Zwecke, und dieses Medium enthaltende Anzeigen, insbesondere für Anzeigen, die auf dem DAP- (Deformation aufgerichteter Phasen), ECB- (electrically controlled birefringence), CSH- (colour super homeotropic), VA- (vertically aligned),
10 oder IPS-Effekt (In Plane Switching) beruhen.

Das Prinzip der elektrisch kontrollierten Doppelbrechung, der ECB- oder auch DAP-Effekt ("Deformation aufgerichteter Phasen") wurde erstmals 1971 beschrieben (M. F. Schieckel and K. Fahrenschon, "Deformation of
15 nematic liquid crystals with vertical orientation in electrical fields", Appl. Phys. Lett. 19 (1971), 3912). Es folgten Arbeiten von J. F. Kahn (Appl. Phys. Lett. 20 (1972), 1193) und G. Labrunie und J. Robert (J. Appl. Phys. 44 (1973), 4869).

20 Die Arbeiten von J. Robert und F. Clerc (SID 80 Digest Techn. Papers (1980), 30), J. Duchene (Displays 7 (1986), 3) und H. Schad (SID 82 Digest Techn. Papers (1982), 244) haben gezeigt, daß flüssigkristalline Phasen hohe Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten K_{33}/K_{11} , hohe Werte für die optische Anisotropie Δn und Werte für die dielektrische
25 (DK-) Anisotropie $\Delta \epsilon$ von etwa -0,5 bis etwa -5 aufweisen müssen, um für hochinformative Anzeigeelemente basierend auf dem ECB-Effekt eingesetzt werden zu können. Auf dem ECB-Effekt basierende elektrooptische Anzeigeelemente weisen im ausgeschalteten Zustand eine homöotrope oder vertikale Randorientierung, d.h. eine Orientierung
30 weitgehend senkrecht zu den Elektrodenoberflächen, auf.

Neuere Arten von ECB-Anzeigen mit homöotroper Randorientierung sind solche basierend auf dem CSH-, oder VA- (vertically aligned) Effekt, wobei letzterer auch unter den Begriffen VAN- (vertically aligned nematic) und
35 VAC- (vertically aligned cholesteric) Effekt bekannt ist. CSH-Anzeigen sind bekannt unter anderem aus H. Hirai, Japan Displays 89 Digest, 184 (1989),

J.F. Clerc et al., Japan Displays 89 Digest, 188 (1989) und J.F. Clerc, SID 91 Digest, 758 (1991). VAN-Anzeigen wurden u.a. in S. Yamauchi et al., SID Digest of Technical Papers, S. 378ff (1989), VAC-Anzeigen in K.A. Crabdall et al., Appl.Phys.Lett. 65, 4 (1994) beschrieben.

5

Die neueren VA-Anzeigen enthalten wie die bereits früher bekannten ECB-Anzeigen eine Schicht eines flüssigkristallinen Mediums zwischen zwei transparenten Elektroden, wobei das Flüssigkristallmedium einen negativen Wert der DK-Anisotropie $\Delta\epsilon$ aufweist. Die Moleküle dieser

10

Flüssigkristallschicht sind im ausgeschalteten Zustand homöotrop oder gekippt (engl.: "tilted") homöotrop orientiert. Aufgrund der negativen DK-Anisotropie findet im eingeschalteten Zustand eine Umorientierung der Flüssigkristallmoleküle parallel zu den Elektrodenflächen statt.

15

Im Gegensatz zu den herkömmlichen ECB-Anzeigen, in denen die Flüssigkristallmoleküle im eingeschalteten Zustand eine parallele Orientierung mit einer über die ganze Flüssigkristallzelle einheitlichen Vorzugsrichtung aufweisen, ist in den VAN- und VAC-Anzeigen diese einheitliche parallele Ausrichtung üblicherweise nur auf kleine Domänen innerhalb der Zelle beschränkt. Zwischen diesen Domänen, auch als Tilt-Domänen (engl.: tilt domains) bezeichnet, existieren Disklinationen.

20

Als Folge hiervon weisen VA-Anzeigen verglichen mit den herkömmlichen ECB-Anzeigen eine größere Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes und der Graustufen auf. Außerdem sind solche Anzeigen einfacher herzustellen, da eine zusätzliche Behandlung der Elektrodenoberfläche zur einheitlichen Orientierung der Moleküle im eingeschalteten Zustand, wie z.B. durch Reiben, nicht mehr notwendig ist.

25

Im Unterschied zu den VAN-Anzeigen enthalten die Flüssigkristallmedien in VAC-Anzeigen noch zusätzlich eine oder mehrere chirale Verbindungen, wie z.B. chirale Dotierstoffe, die im eingeschalteten Zustand eine helikale Verdrillung der Flüssigkristallmoleküle in der Flüssigkristallschicht um einen Winkel zwischen 0 und 360 ° bewirken. Der Verdrillungswinkel beträgt dabei im bevorzugten Fall etwa 90 °.

Für Anzeigen mit vertikaler Randorientierung wurde außerdem die Verwendung von Kompensatoren, wie z.B. optisch uniaxial negative Kompensationsfilme, vorgeschlagen, um eine unerwünschte Lichtdurchlässigkeit des Anzeige im ausgeschalteten Zustand unter 5 schrägem Beobachtungswinkel zu kompensieren.

Außerdem ist es möglich, durch eine spezielle Ausgestaltung der Elektroden die Vorzugsrichtung des Kipp- oder Tiltwinkels zu kontrollieren, ohne daß eine zusätzliche Oberflächenbehandlung der Elektroden, wie 10 etwa durch eine Orientierungsschicht, nötig wäre. Eine CSH-Anzeige dieses Typs wird beispielsweise in Yamamoto et al., SID 91 Digest, 762 (1991) beschrieben.

In IPS-Anzeigen werden die elektrischen Signale so erzeugt, daß die 15 elektrischen Felder eine signifikante Komponente parallel zur Flüssigkristallschicht aufweisen (In-Plane-Switching). In der internationalen Patentanmeldung WO 91/10936 wird eine solche Flüssigkristallanzeige offenbart. Die Prinzipien, solch eine Anzeige zu betreiben, werden z.B. beschrieben von R.A. Soref in Journal of Applied Physics, Vol. 45, Nr. 12, 20 S. 5466-5468 (1974). In der EP 0 588 568 werden verschiedene Möglichkeiten zum Ansteuern solch einer Anzeige offenbart.

Diese IPS-Anzeigen können mit flüssigkristallinen Materialien entweder mit 25 einer positiven oder mit einer negativen Dielektrizitätsanisotropie ($\Delta\epsilon \neq 0$) betrieben werden. Mit den bisher bekannten Materialien werden in IPS-Anzeigen jedoch relativ hohe Schwellspannungen und lange Schaltzeiten erzielt. Außerdem kann bei IPS-Anzeigen mit bisher bekannten Materialien das Problem der Kristallisation des Flüssigkristallmediums bei tiefen Temperaturen auftreten.

30 Ein weitere vielversprechende Art von Flüssigkristallanzeigen sind die sogenannten "Axially Symmetric Microdomain"- (kurz ASM) Anzeigen, die bevorzugt mittels Plasmaarrays angesteuert werden (PA LCDs, von "Plasma Addressed Liquid Crystal Displays").

Die oben beschriebenen Anzeigen können vom Aktivmatrix- oder Passivmatrix-(Multiplex-)Typ sein. So wurden beispielsweise ECB- und VA-Anzeigen beschrieben, die als Aktivmatrix- oder Multiplex-Anzeigen betrieben werden, während CSH-Anzeigen üblicherweise als Multiplex-
5 Anzeigen betrieben werden.

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
10 von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
- 15 2. Dünnfilm-Transistoren ("thin film transistors", TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

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

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektro-optischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder
25 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. TFT-Anzeigen sind üblicherweise von hinten beleuchtet.
30
35

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

- 5 Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für 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
- 10 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,
- 15 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
- 20 inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig für Anzeigen, die akzeptable Widerstandswerte über eine lange Betriebsdauer aufweisen müssen.
- 25 Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Abnahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation
- 30 und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.
- 35 Für die technische Anwendung der oben beschriebenen Effekte in elektrooptischen Anzeigeelementen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig sind hier

die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich wie elektrische Gleich- und Wechselfelder.

5 Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten Temperaturbereich und eine niedrige Viskosität gefordert.

10 In keiner der bisher bekannten Reihen von Verbindungen mit flüssigkristalliner Mesophase gibt es eine Einzelverbindung, die allen diesen Erfordernissen entspricht. Es werden daher in der Regel Mischungen von 2 bis 25, vorzugsweise 3 bis 18 Verbindungen hergestellt, um als FK-Phasen verwendbare Substanzen zu erhalten. Optimale Phasen konnten jedoch auf diese Weise nicht leicht hergestellt werden, da 15 Flüssigkristallmaterialien mit deutlich negativer dielektrischer Anisotropie bisher nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung standen.

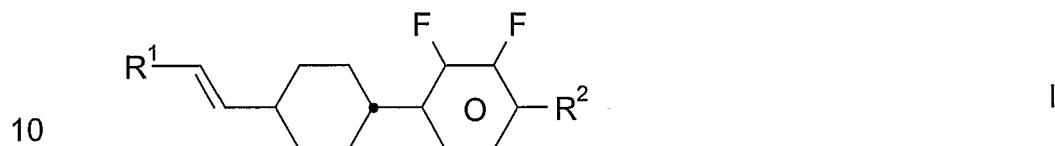
Aus EP 0 474 062 sind MFK-Anzeigen basierend auf dem ECB-Effekt bekannt. Die dort beschriebenen FK-Mischungen basierend auf 2,3-Difluorphenyl-Derivaten, welche eine Ester-, Ether- oder Ethylbrücke enthalten, weisen allerdings niedrige Werte der "voltage holding ratio" (HR) nach UV-Belastung auf. Sie sind daher für eine Anwendung in den oben beschriebenen Anzeigen schlecht geeignet.

25 Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen, insbesondere vom ECB-, VA-, CSH-, IPS-, ASM- und PALC-Typ, mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeits- temperaturbereich, kurzen Schaltzeiten auch bei tiefen Temperaturen und niedriger Schwellenspannung, die eine Vielzahl von Graustufen, hohen Kontrast und weiten Blickwinkel ermöglichen und die oben beschriebenen 30 Nachteile nicht oder nur in geringem Maße zeigen.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, MFK-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße aufweisen, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen besitzen.

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

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



und eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



enthält, worin

20 R¹ H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,

R² Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen,

R³ Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

25 R⁴ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

30 c 0 oder 1

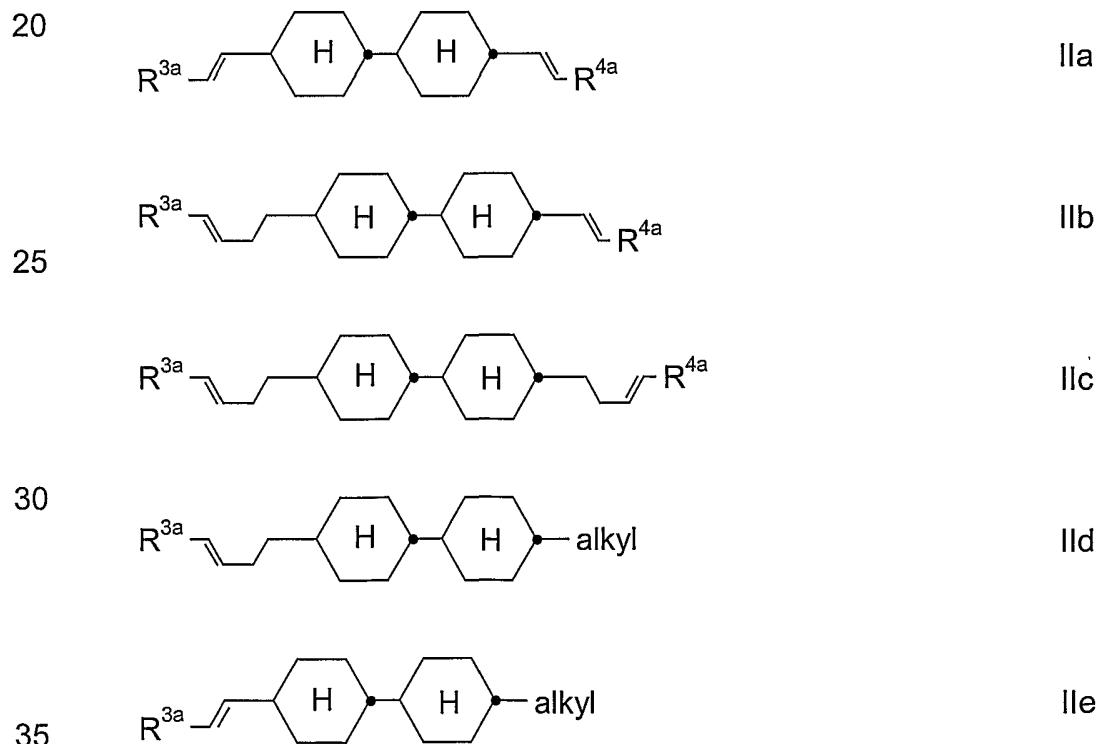
bedeuten.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit negativer

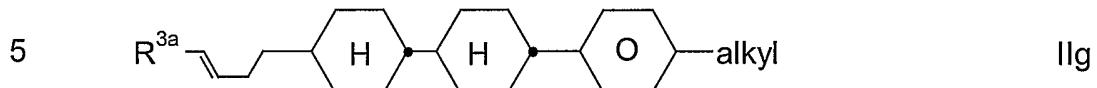
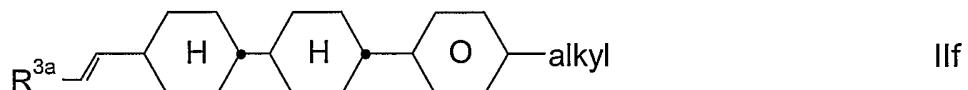
dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen der Formel II enthält.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung, insbesondere eine Anzeige basierend auf dem DAP-, ECB-, VA-, CSH-, IPS-, ASM- oder PALC-Effekt, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 enthält.
- 10 In den Verbindungen der Formel I ist R^1 vorzugsweise H, oder geradkettiges Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl, ganz besonders bevorzugt H oder Methyl. R^2 ist vorzugsweise geradkettiges Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere 15 Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder n-Butoxy.

Die Verbindungen der Formel II sind vorzugsweise ausgewählt aus den folgenden Formeln



- 9 -



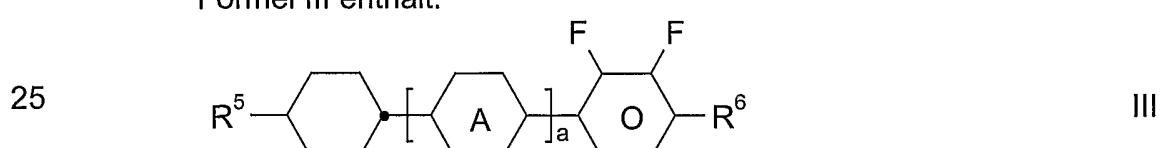
worin R^{3a} und R^{4a} jeweils unabhängig voneinander H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl und alkyl C₁₋₆-alkyl bedeuten.

10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIa, IIc, IIe und IIg, insbesondere solche der Formel IIe und IIg, worin R^{3a} H oder Methyl ist.

15 Die erfindungsgemäßen Medien zeigen sehr hohe HR-Werte, niedrige Schwellenspannungen und sehr gute Tieftemperaturstabilitäten bei gleichzeitig hohen Klärpunkten. Insbesondere zeigen sie eine im Vergleich zu den Medien aus dem Stand der Technik deutlich verringerte Rotationsviskosität.

20 Einige bevorzugte Ausführungsformen werden im folgenden genannt:

- a) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält:



worin

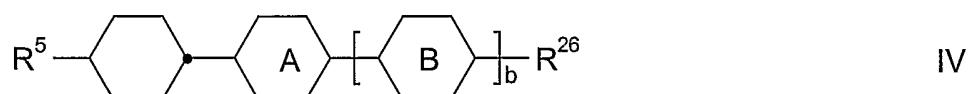
30 R⁵ und R⁶ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können,

35 oder , und

- 10 -

- a 0 oder 1 bedeuten.
- b) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthält:

5

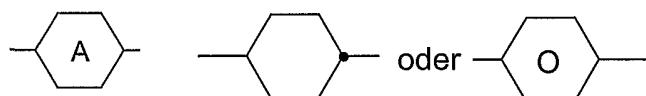


10

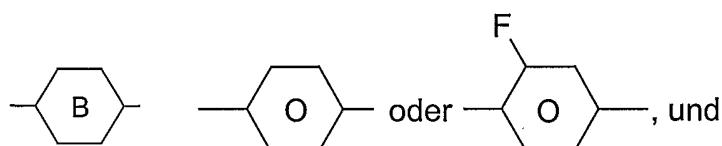
worin

R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine der in Formel III angegebenen Bedeutungen haben,

15



20

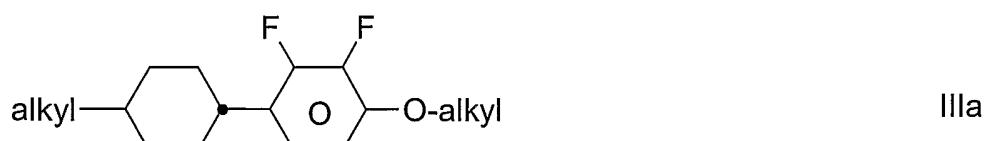


25

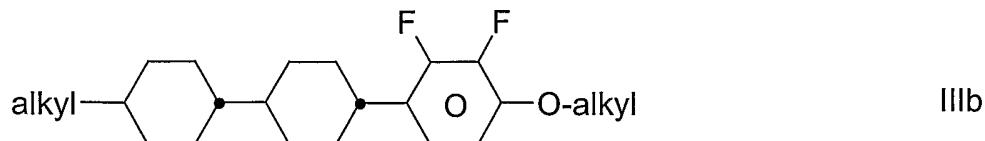
b 0 oder 1 bedeuten.

- c) Medium, worin die Verbindungen der Formel III ausgewählt sind aus den folgenden Formeln:

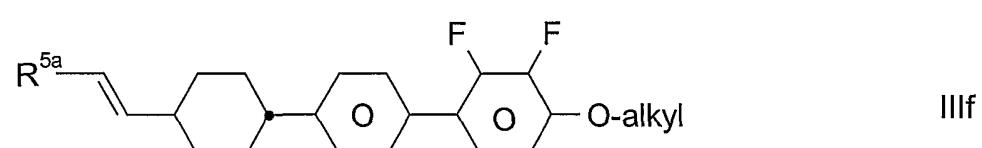
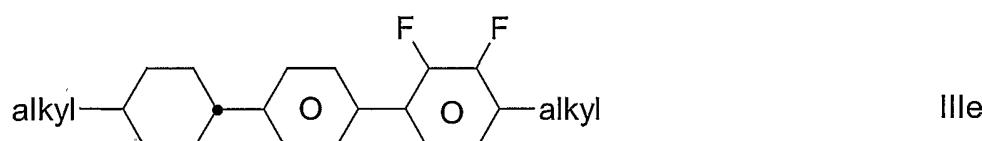
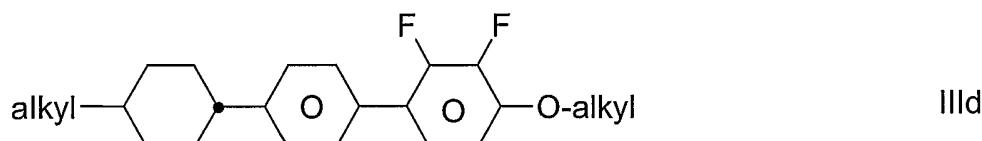
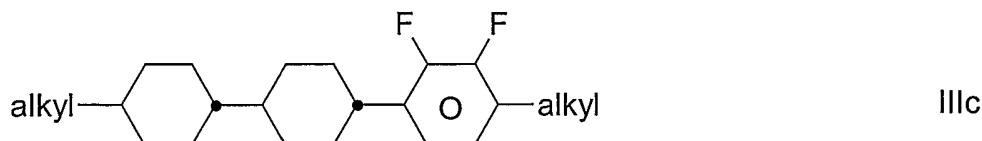
30



35



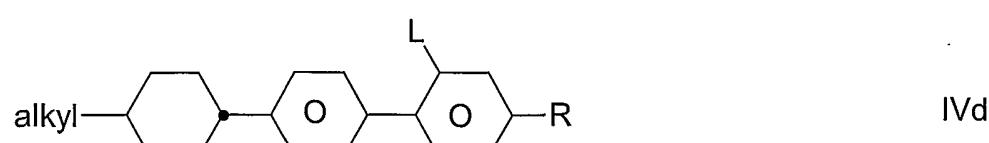
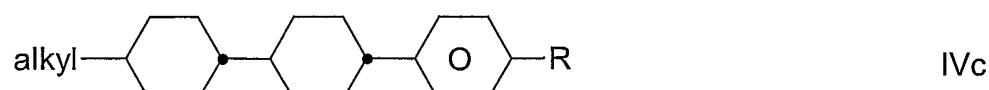
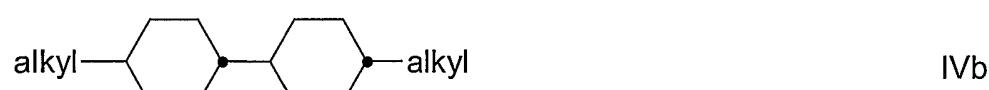
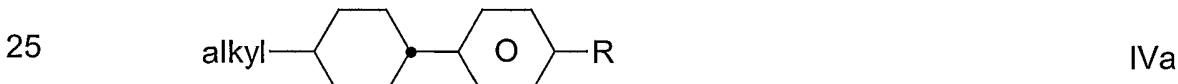
- 11 -



worin alkyl C₁₋₆-alkyl und R^{5a} H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl,
insbesondere H oder Methyl bedeutet. Besonders bevorzugt sind
Verbindungen der Formel IIIa, IIIb, IIIc, IIId und IIIf.

20

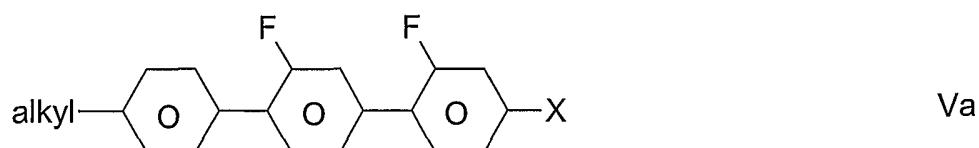
- d) Medium, worin die Verbindungen der Formel IV ausgewählt sind aus den folgenden Formeln:



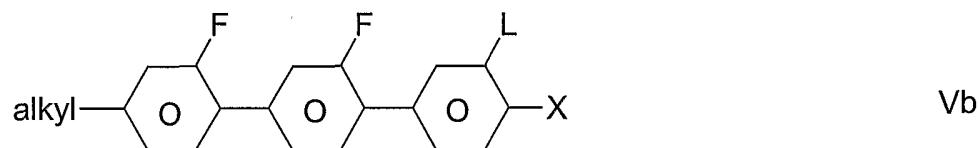
worin alkyl C₁₋₆-alkyl, R C₁₋₆-alkyl oder -alkoxy und L H oder F bedeuten.

- 5 e) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Va bis Vd enthält:

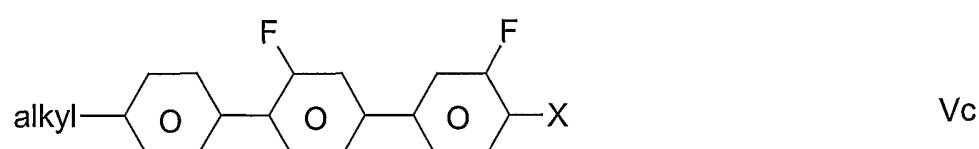
10



15



20



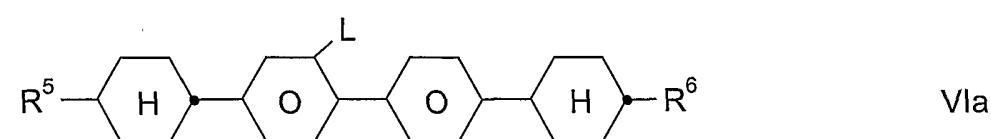
25

worin alkyl C₁₋₆-alkyl, L H oder F und X F oder Cl bedeuten.
Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Va, worin X F bedeutet.

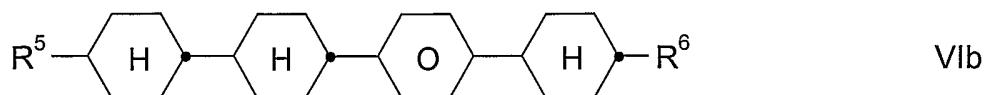
30

- f) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VIa und VIb enthält:

35

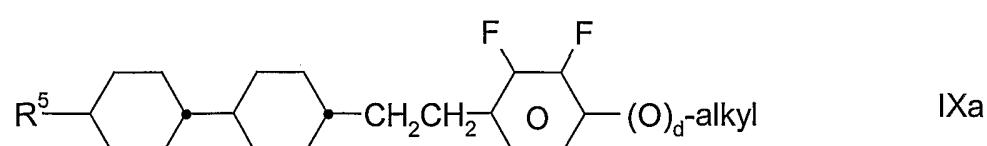
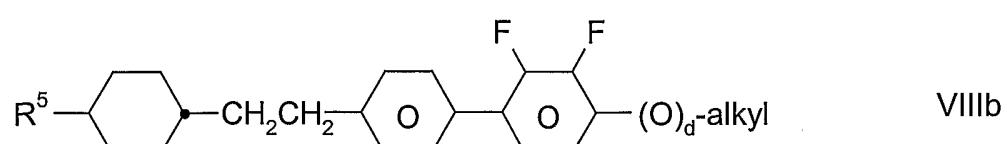
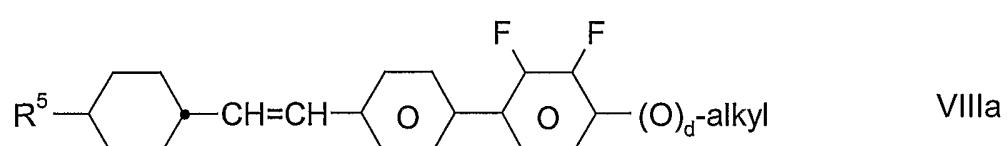
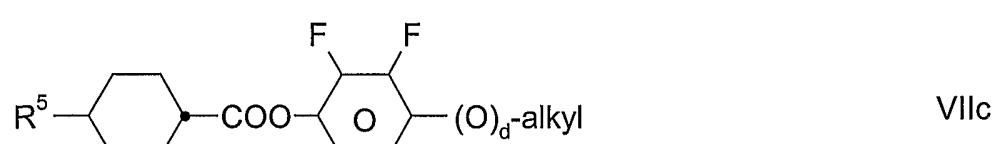
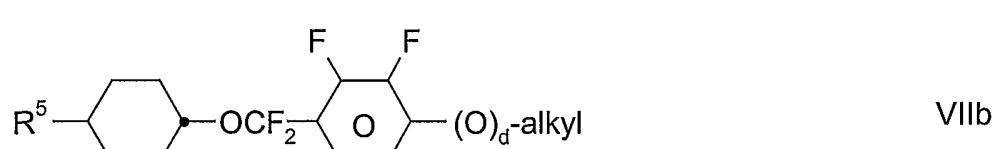
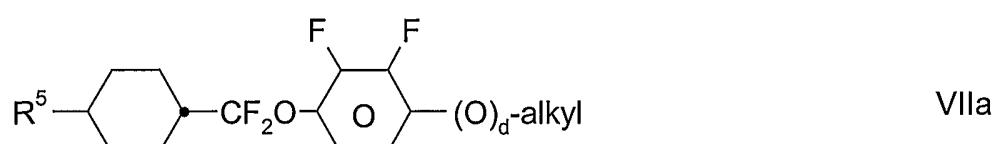


- 13 -

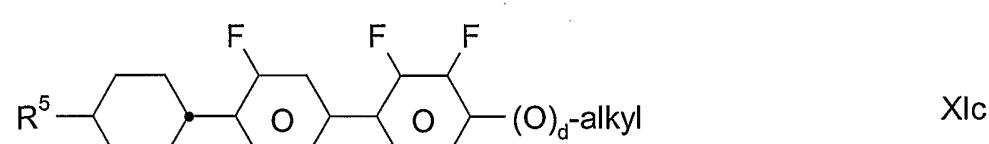
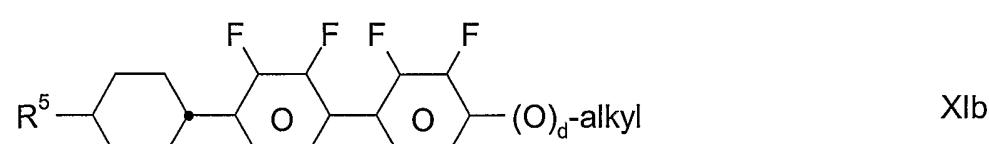
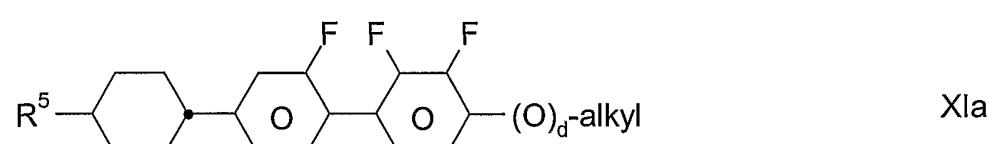
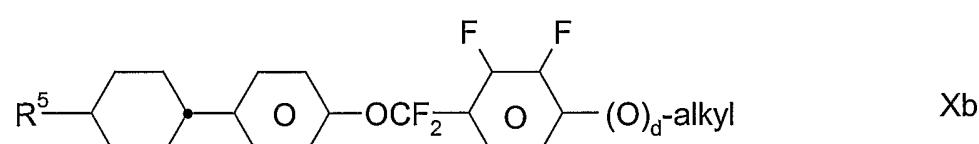
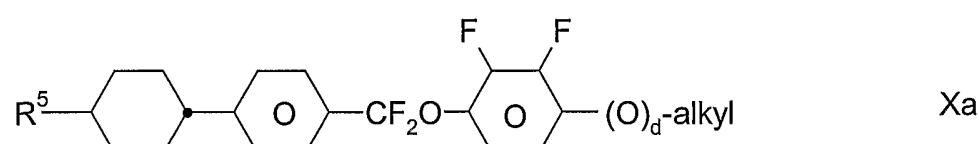
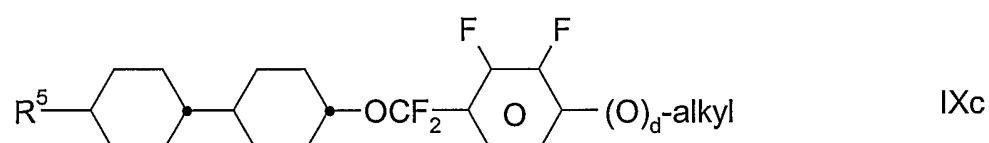
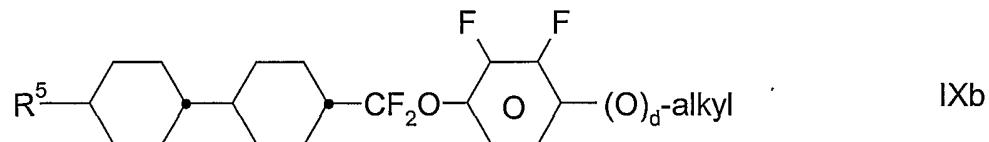


5 worin R⁵ und R⁶ die in Formel III angegebene Bedeutung besitzen
und L H oder F bedeutet. R⁵ und R⁶ sind in diesen Verbindungen
besonders bevorzugt C₁₋₆-alkyl oder -alkoxy.

- 10 g) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen
ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält:



- 14 -

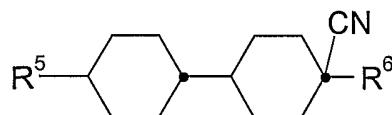


worin R⁵ und alkyl die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und d 0 oder 1 bedeutet. R⁵ ist in diesen Verbindungen besonders bevorzugt C₁₋₆-alkyl oder -alkoxy, d ist vorzugsweise 1. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel VIIc, IXb und Xb.

- 15 -

- h) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel XII enthält:

5



XII

worin R⁵ und R⁶ die in Formel III angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

10

- i) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel XIII enthält:

15



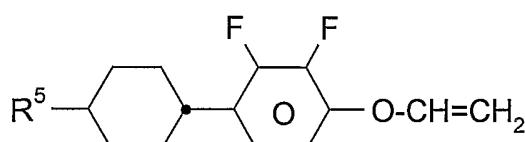
XIII

worin R⁵ und R⁶ die in Formel III angegebenen Bedeutungen besitzen und vorzugsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen bedeuten.

20

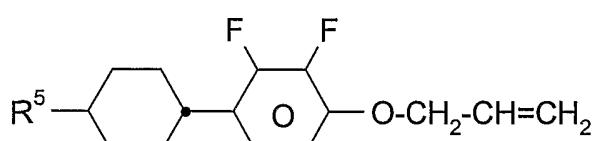
- k) Medium, welches zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält

25



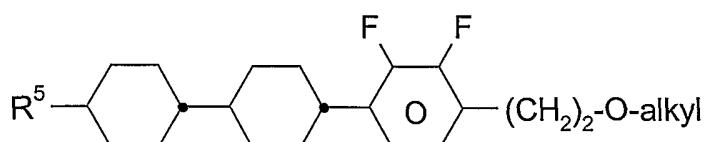
IIIg

30

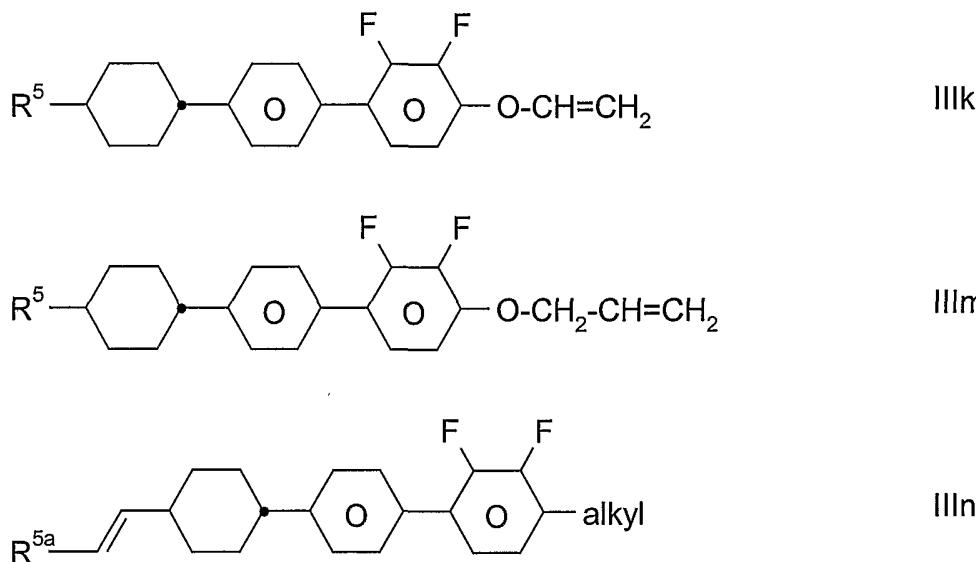


IIIh

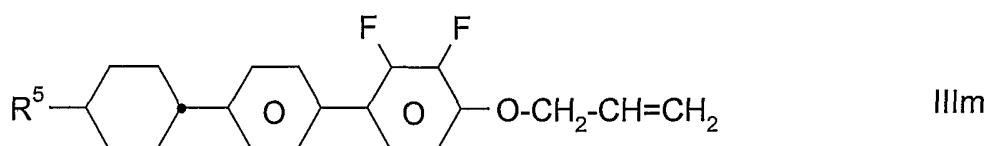
35



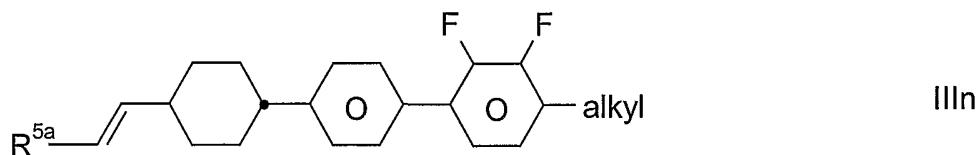
IIIi



5



10



15

worin R⁵, R^{5a} und alkyl die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. R⁵ ist in diesen Verbindungen besonders bevorzugt C₁₋₆-alkyl oder -alkoxy.

20

i) Medium, welches 1 bis 4, vorzugsweise 1 oder 2 Verbindungen der Formel I und 1 bis 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Verbindungen der Formel II enthält.

m) Medium, welches im wesentlichen aus 1 bis 4 Verbindungen der Formel I, 1 bis 6 Verbindungen der Formel II, 1 bis 10 Verbindungen der Formel III und 1 bis fünf Verbindungen der Formel IV besteht.

25

n) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 5 bis 35 %, vorzugsweise 9 bis 25 % beträgt.

30

n) Medium, worin der Anteil an Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 36 % beträgt.

o) Medium, welches im wesentlichen aus

35

5-35 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,

5-50 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,

- 25-70 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel III, und
5 2-25 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IV
besteht.
- Vorzugsweise weist die Flüssigkristallmischung einen nematischen
Phasenbereich von mindestens 80 K, besonders bevorzugt von
mindestens 100 K und eine Rotationsviskosität von nicht mehr als 290,
10 vorzugsweise nicht mehr als 250 mPa·s.
- Die erfindungsgemäße Flüssigkristallmischung weist eine dielektrische
Anisotropie $\Delta\epsilon$ von etwa -0,5 bis -7,5, insbesondere von etwa -2,8 bis -5,5
bei 20 °C und 1 kHz auf.
15 Die Doppelbrechung Δn in der Flüssigkristallmischung liegt vorzugsweise
unter 0,15, insbesondere zwischen 0,06 und 0,14, besonders bevorzugt
zwischen 0,07 und 0,12. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{||}$ ist in der Regel
größer oder gleich 3, vorzugsweise 3 bis 5.
20 Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der
Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15
Gew.-% pleochroitische Farbstoffe zugesetzt werden, ferner Leitsalze,
vorzugsweise Ethyl-dimethyldodecylammonium-4-hexoxybenzoat,
25 Tetrabutylammoniumtetraphenylborat oder Komplexsalze von
Kronenthern (vgl. z.B. Haller et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst. 24, 249-258
(1973)) zur Verbesserung der Leitfähigkeit, oder Substanzen zur
Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder der
Orientierung der nematischen Phasen. Derartige Substanzen sind z.B. in
30 DE-A 22 09 127, 22 40 864, 23 21 632, 23 38 281, 24 50 088, 26 37 430
und 28 53 728 beschrieben.
- Die einzelnen Komponenten der Formel I, II, III und IV der
erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen sind entweder bekannt,
35 oder ihre Herstellungsweisen sind für den einschlägigen Fachmann aus

dem Stand der Technik ohne weiteres abzuleiten, da sie auf in der Literatur beschriebenen Standardverfahren basieren.

5 Entsprechende Verbindungen der Formel I und III werden beispielsweise in EP 0 364 538 beschrieben.

Entsprechende Verbindungen der Formel II werden beispielsweise in EP 0 122 389 DE 26 36 684 und DE 33 21 373 beschrieben.

10 Der Begriff "Alkenyl" in Formel II bis IV beinhaltet geradkettiges und verzweigtes Alkenyl mit bis zu 12, vorzugsweise mit 2 bis 7 C-Atomen. Geradkettige Alkenylgruppen sind bevorzugt. Ferner bevorzugt sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl and C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl.

Von diesen Gruppen besonders bevorzugt 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 und 6-Heptenyl. Alkenylgruppen mit bis zu 5 C-Atomen sind besonders bevorzugt.

20 Die nematischen Flüssigkristallmischungen in den erfindungsgemäßen Anzeigen enthalten in der Regel zwei Komponenten A und B, die ihrerseits aus einer oder mehreren Einzelverbindungen bestehen.

25 Die Komponente A weist eine deutlich negative dielektrische Anisotropie auf und verleiht der nematischen Phase eine dielektrische Anisotropie von ≤ -0,3. Sie enthält bevorzugt Verbindungen der Formeln I und III.

30 Der Anteil der Komponente A liegt vorzugsweise zwischen 45 und 100 Gew.-%, insbesondere zwischen 60 und 90 Gew.-%.

35 Für Komponente A werden vorzugsweise eine oder mehrere Einzelverbindungen gewählt, die einen Wert von $\Delta\epsilon \leq -0,8$ haben. Dieser

Wert muß umso negativer sein, je kleiner der Anteil von Komponente A an der Gesamtmischung ist.

5 Die Komponente B weist eine ausgeprägte Nematogenität und eine Rotationsviskosität von nicht mehr als 250 mPa·s auf.

10 Komponente B ist monotrop oder enantiotrop nematisch, weist keine smektischen Phasen auf und kann in Flüssigkristallmischungen das Auftreten von smektischen Phasen bis zu sehr tiefen Temperaturen verhindern. Versetzt man beispielsweise eine smektische Flüssigkristallmischung mit jeweils verschiedenen Materialien mit hoher Nematogenität, so kann durch den erzielten Grad der Unterdrückung smektischer Phasen die Nematogenität dieser Materialien verglichen werden. Dem Fachmann sind aus der Literatur eine Vielzahl geeigneter 15 Materialien bekannt. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel II.

20 Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen 4 bis 25, insbesondere 6 bis 18 Verbindungen der Formeln I, II, III und IV.

Neben den Verbindungen der Formeln I, II, III und IV können auch noch andere Bestandteile zugegen sein, z.B. in einer Menge von bis zu 45 Gew.-% der Gesamtmischung, vorzugsweise jedoch bis zu maximal 35 25 Gew.-%, insbesondere bis zu maximal 10 Gew.-%.

Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den nematischen oder nematogenen Substanzen, insbesondere den bekannten Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, 30 Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenyl oder -cyclohexylester, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylnaphthaline, 1,4-Bis-cyclohexylbiphenyle oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, gegebenenfalls 35 halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren.

Die wichtigsten als Bestandteile derartiger Flüssigkristallmischungen in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formel XV charakterisieren

5

 $R^8-L-G-E-R^9$

XV

worin

10 L und E jeweils ein carbo- oder heterocyclisches Ringsystem aus der aus 1,4-disubstituierten Benzol- und Cyclohexanringen, 4,4'-disubstituierten Biphenyl-, Phenylcyclohexan- und Cyclohexylcyclohexansystemen, 2,5-disubstituierten Pyrimidin- und 1,3-Dioxanringen, 2,6-disubstituierten Naphthalin, Di- und
 15 Tetrahydronaphthalin, Chinazolin und Tetrahydrochinazolin gebildeten Gruppe,

G -CH=CH- -N(O)=N-
 -CH-CQ- -CH=N(O)-
 20 -C≡C- -CH₂-CH₂-
 -CO-O- -CH₂-O-
 -CO-S- -CH₂-S-
 -CH=N- -COO-Phe-COO-
 oder eine C-C-Einfachbindung,

25 Q Halogen, vorzugsweise Chlor, oder CN, und

R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkoxy, Alkanoyloxy oder Alkoxycarbonyloxy mit bis zu 18, vorzugsweise bis zu 8 C-Atomen, oder einer dieser Reste auch CN, NC, NO₂, CF₃, F, Cl oder Br

bedeuten.

35 Bei den meisten dieser Verbindungen sind R^8 und R^9 voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist eine Alkyl- oder Alkoxygruppe

ist. Auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden herstellbar.

5

Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß die erfindungsgemäße FK-Mischung auch Verbindungen enthalten kann, worin beispielsweise H, N, O, Cl, F durch die entsprechenden Isotope ersetzt sind.

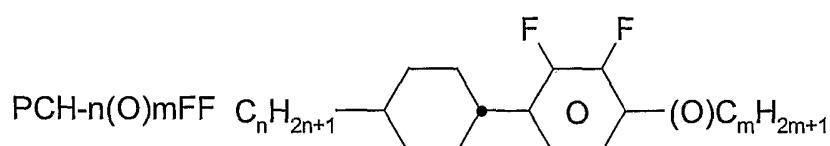
10

Der Aufbau der erfindungsgemäßen Flüssigkristallanzeigen entspricht der üblichen Geometrie, wie sie z.B. in EP-A 0 240 379 beschrieben wird.

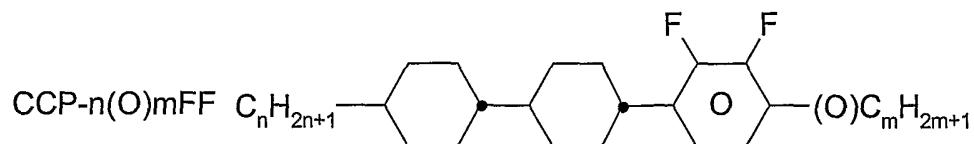
15

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben; alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

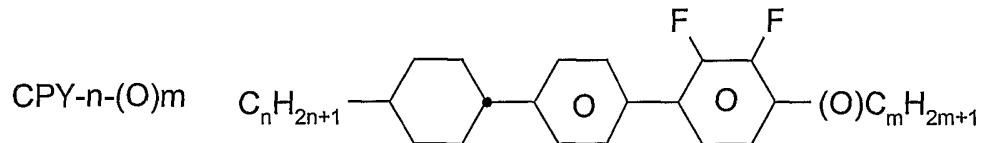
20



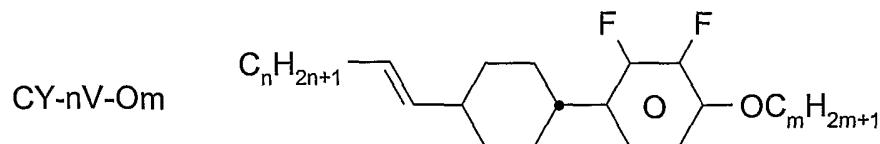
25



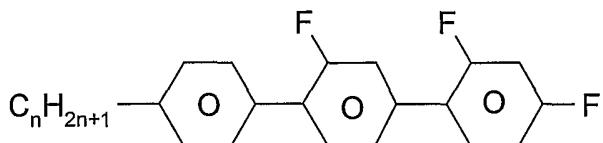
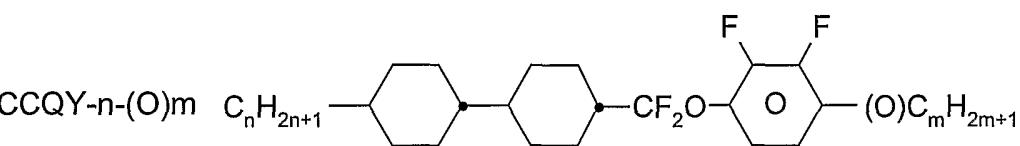
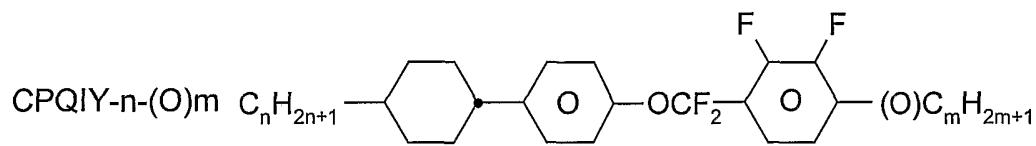
30



35



	PCH-n(O)m	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})-\text{C}_mH_{2m+1}$
5	CCH-n(O)m	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{O})-\text{C}_mH_{2m+1}$
10	BCH-n(O)m	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})-\text{C}_mH_{2m+1}$
15	CC-n-mV	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_mH_{2m})=\text{C}_6\text{H}_4$
20	CC-n-Vm	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_mH_{2m})=\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_mH_{2m+1}$
25	CCP-Vn-m	$=\text{C}_6\text{H}_4-C_nH_{2n}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_mH_{2m+1}$
30	CCN-nm	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})-\text{C}_mH_{2m+1}$
35	D-nOmFF	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F}, \text{F})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{OC}_mH_{2m+1}$
	CBC-nm(F)	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_mH_{2m+1}$
	CCPC-nm	$C_nH_{2n+1}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_mH_{2m+1}$

- PG|GI-n-F 
- 5
- CCQY-n-(O)m 
- 10
- CPQIY-n-(O)m 
- 15 Weiterhin bedeuten:
- K_p Klärpunkt [°C]
- Δn optische Anisotropie (Doppelbrechung) bei 20 °C und 589 nm
- 20 Δε dielektrische Anisotropie bei 20 °C und 1 kHz
- ε_{||} Dielektrizitätskonstante parallel zum Direktor bei 20 °C und 1 kHz
- 25 K₃/K₁ Verhältnis der elastischen Konstanten K₃ und K₁
- γ₁ Rotationsviskosität [mPa·s] (bei 20 °C, sofern nicht anders angegeben)
- 30 V₀ kapazitive Schwellenspannung [V]
- LTS Tieftemperaturstabilität der nematischen Phase (nem.) in Testzellen (bei T in °C)
- 35 Die zur Messung der kapazitiven Schwellenspannung verwendete Anzeige weist zwei planparallele Trägerplatten im Abstand von 20 μm und

- 24 -

Elektrodenschichten mit darüberliegenden Orientierungsschichten aus Lecithin auf den Innenseiten der Trägerplatten auf, welche eine homöotrope Randorientierung der Flüssigkristallmoleküle bewirken.

5 Beispiel 1

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	8.00 %	Kp.	+ 70,0
10	PCH-504FF	20.00 %	Δn	0,1023
	CY-V-O4	10.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,1
	CCP-302FF	7.00 %	ϵ_{\parallel}	3,8
	BCH-32	7.00 %	K_3/K_1	1,03
	CCH-35	5.00 %	γ_1	137
15	CC-3-V1	8.00 %	V_0	1,90
	CC-5-V	11.00 %	LTS	nem.>1000 h (-30)
	CPY-2-O2	12.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		

20 Beispiel 2

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	8.00 %	Kp.	+ 70,5
25	PCH-504FF	20.00 %	Δn	0,1025
	CY-V-O4	5.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,0
	CY-V-O2	5.00 %	ϵ_{\parallel}	3,8
	CCP-302FF	7.00 %	K_3/K_1	1,01
	BCH-32	7.00 %	γ_1	136
30	CCH-35	5.00 %	V_0	1,90
	CC-3-V1	8.00 %	LTS	nem.>1000 h (-40)
	CC-5-V	11.00 %		
	CPY-2-O2	12.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		

Vergleichsbeispiel 1

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

5	PCH-304FF	19.00 %	Kp.	+ 71,0
	PCH-504FF	20.00 %	Δn	0,1020
	CCP-302FF	6.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,9
	BCH-32	7.00 %	$\epsilon_{ }$	3,7
	CCH-35	5.00 %	K_3/K_1	1,02
10	CC-3-V1	8.00 %	γ_1	142
	CC-5-V	11.00 %	V_0	1,92
	CPY-2-O2	12.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		

15 weist gegenüber Beispiel 1 und 2 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Beispiel 3

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

20	PCH-502FF	6.00 %	Kp.	+ 70,0
	PCH-504FF	14.00 %	Δn	0,0891
	CY-V-O4	7.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,3
	CY-V-O2	7.00 %	$\epsilon_{ }$	3,6
25	CCP-302FF	8.00 %	K_3/K_1	1,04
	CPY-2-O2	9.00 %	γ_1	104
	CPY-3-O2	8.00 %	V_0	2,13
	CCP-V2-1	8.00 %	LTS	nem.>1000 h (-40)
	CCH-35	5.00 %		
30	CC-3-V1	9.00 %		
	CC-5-V	19.00 %		

Beispiel 4

35 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

- 26 -

	PCH-502FF	6.00 %	Kp.	+ 70,2
	PCH-504FF	10.00 %	Δn	0,0906
	CY-V-O4	9.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,4
	CY-V-O2	9.00 %	$\epsilon_{ }$	3,6
5	CCP-302FF	9.00 %	K_3/K_1	1,06
	CPY-2-O2	8.00 %	γ_1	104
	CPY-3-O2	9.00 %	V_0	2,10
	CCP-V2-1	8.00 %	LTS	nem.>1000 h (-40)
	CCH-35	5.00 %		
	CC-3-V1	9.00 %		
10	CC-5-V	18.00 %		

Vergleichsbeispiel 2

15 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	16.00 %	Kp.	+ 71,0
	PCH-504FF	14.00 %	Δn	0,0822
	CCP-302FF	12.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,8
20	CCP-502FF	11.00 %	$\epsilon_{ }$	3,6
	CCP-21FF	9.00 %	K_3/K_1	1,08
	CCP-31FF	8.00 %	γ_1	135
	CCH-34	8.00 %	V_0	2,08
	CCH-35	9.00 %	LTS	nem.>1000 h (-20)
	PCH-53	7.00 %		
25	PCH-301	6.00 %		

weist gegenüber Beispiel 3 und 4 eine höhere Rotationsviskosität bei niedrigerem Δn sowie eine schlechtere Tieftemperaturstabilität auf.

30

Beispiel 5

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

35	PCH-304FF	7.00 %	Kp.	+ 75,0
	PCH-502FF	10.00 %	Δn	0,1201

- 27 -

	CY-1V-O2	10.00 %	$\Delta\epsilon$	- 3,7
	CY-1V-O4	9.00 %	γ_1	148
	PGIGI-3-F	3.00 %		
	BCH-32	9.00 %		
5	CCP-V-1	8.00 %		
	CC-3-V1	11.00 %		
	PCH-53	7.00 %		
	CPY-2-O2	13.00 %		
	CPY-3-O2	13.00 %		
10				

Vergleichsbeispiel 3

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

15	PCH-304FF	20.00 %	Kp.	+ 74,5
	PCH-502FF	8.00 %	Δn	0,1204
	PCH-504FF	8.00 %	$\Delta\epsilon$	- 3,7
	PGIGI-3-F	8.00 %	γ_1	160
	BCH-32	8.00 %		
20	CCP-V-1	7.00 %		
	CC-3-V1	8.00 %		
	CC-5-V	7.00 %		
	CPY-2-O2	14.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		
25				

weist gegenüber Beispiel 5 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Beispiel 6

30 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	6.00 %	Kp.	+ 72,0
	PCH-502FF	8.00 %	Δn	0,0959
	PCH-504FF	8.00 %	$\Delta\epsilon$	- 3,4
35	CY-1V-O4	10.00 %	γ_1	109
	CCQY-3-O2	6.00 %		

	CCQY-5-O2	6.00 %
	CPY-V-O2	9.00 %
	CPY-V-O4	9.00 %
	BCH-32	4.00 %
5	CC-3-V1	10.00 %
	CCH-35	12.00 %
	CC-3-V	8.00 %
	PCH-302	4.00 %

10 Vergleichsbeispiel 4

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	16.00 %	Kp.	+ 70,5
15	PCH-502FF	8.00 %	Δn	0,0954
	PCH-504FF	12.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,4
	CPY-3-O2	8.00 %	γ_1	122
	CCQY-3-O2	5.00 %		
	CCQY-5-O2	5.00 %		
20	CPY-2-O2	9.00 %		.
	BCH-32	8.00 %		
	CC-3-V1	8.00 %		
	CCH-35	5.00 %		
	CC-5-V	16.00 %		
25				

weist gegenüber Beispiel 6 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Beispiel 7

30 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-502FF	9.00 %	Kp.	+ 83,0
	PCH-504FF	14.00 %	Δn	0,1031
	CY-V-O4	10.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,8
35	CCP-302FF	14.00 %	ϵ_{\parallel}	3,7
	CCP-31FF	8.00 %	K_3/K_1	1,10

	CC-3-2V	8.00 %	γ_1	178
	CC-3-V1	8.00 %	V_0	1,93
	CCH-35	5.00 %	LTS	nem.>1000 h (-40)
	CPY-2-O2	12.00 %		
5	CPY-3-O2	12.00 %		

Vergleichsbeispiel 5

	Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend			
10	PCH-304FF	8.00 %	Kp.	+ 83,5
	PCH-502FF	8.00 %	Δn	0,1022
	PCH-504FF	18.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,9
	CCP-302FF	14.00 %	ϵ_{\parallel}	3,8
15	CCP-31FF	7.00 %	K_3/K_1	1,05
	CC-5-V	8.00 %	γ_1	189
	CC-3-V1	8.00 %	V_0	1,93
	CCH-35	5.00 %	LTS	nem.>1000 h (-40)
	CPY-2-O2	12.00 %		
20	CPY-3-O2	12.00 %		

weist gegenüber Beispiel 7 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Beispiel 8

	Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend			
25	PCH-304FF	10.00 %	Kp.	+ 106,0
	PCH-504FF	3.00 %	Δn	0,1043
30	CY-1V-O4	9.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,7
	CY-1V-O2	9.00 %	γ_1	287
	CCP-202FF	5.00 %		
	CCP-302FF	9.00 %		
	CCP-502FF	9.00 %		
35	CCP-21FF	7.00 %		
	CCP-31FF	8.00 %		

	CCY-2O-1	4.00 %
	CCY-4O-1	7.00 %
	BCH-32	3.00 %
	CCP-V-1	10.00 %
5	CBC-33F	4.00 %
	CC-3-V1	3.00 %

Vergleichsbeispiel 6

10 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	10.00 %	Kp.	+ 106,0
	PCH-502FF	7.00 %	Δn	0,1007
	PCH-504FF	10.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,7
15	CCP-202FF	6.00 %	γ_1	315
	CCP-302FF	9.00 %		
	CCP-502FF	9.00 %		
	CCP-21FF	7.00 %		
	CCP-31FF	10.00 %		
20	CCY-2O-1	9.00 %		
	CCY-4O-1	6.00 %		
	BCH-32	3.00 %		
	CCP-V-1	8.00 %		
	CBC-33F	4.00 %		
25	CC-3-V1	3.00 %		

weist gegenüber Beispiel 8 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Beispiel 9

30 Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-502FF	10.00 %	Kp.	+ 77,0
	PCH-504FF	7.00 %	Δn	0,1018
35	CY-1V-O2	7.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,9
	CY-1V-O4	7.00 %	γ_1	124

	CCP-302FF	6.00 %
	CCP-31FF	5.00 %
	CC-3-V1	10.00 %
	CC-3-2V	8.00 %
5	CC-5-V	14.00 %
	CPY-2-O2	12.00 %
	CPY-3-O2	11.00 %
	BCH-32	3.00 %

10 Vergleichsbeispiel 7

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	12.00 %	Kp.	+ 76,5
15	PCH-502FF	7.00 %	Δn	0,0990
	PCH-504FF	13.00 %	$\Delta \epsilon$	- 4,0
	CCP-302FF	11.00 %	γ_1	138
	CC-3-V1	10.00 %		
	CC-5-V	19.00 %		
20	CPY-2-O2	12.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		
	BCH-32	4.00 %		

weist gegenüber Beispiel 9 eine höhere Rotationsviskosität auf.

25

Beispiel 10

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-304FF	5.00 %	Kp.	+ 74,5
	PCH-502FF	5.00 %	Δn	0,1102
	PCH-504FF	6.00 %	$\Delta \epsilon$	- 3,2
	CY-1V-O2	10.00 %	γ_1	125
	CY-1V-O4	9.00 %		
35	BCH-32	9.00 %		
	CCP-V-1	10.00 %		

	CC-5-V	7.00 %
	PCH-53	6.00 %
	CC-3-V1	11.00 %
	CPY-2-O2	11.00 %
5	CPY-3-O2	11.00 %

Beispiel 11

	Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend			
10	PCH-502FF	10.00 %	Kp.	+ 70,5
	PCH-504FF	8.00 %	Δn	0,1096
	CY-V-O2	9.00 %	Δε	- 3,3
	CY-V-O4	9.00 %	γ ₁	118
15	BCH-32	9.00 %		
	CCP-V-1	11.00 %		
	CC-5-V	6.00 %		
	PCH-53	2.00 %		
	CC-3-V1	12.00 %		
20	CPY-2-O2	12.00 %		
	CPY-3-O2	12.00 %		

Vergleichsbeispiel 8

25	Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend			
	PCH-304FF	14.00 %	Kp.	+ 70,0
	PCH-502FF	8.00 %	Δn	0,1106
	PCH-504FF	14.00 %	Δε	- 3,3
30	BCH-32	9.00 %	γ ₁	135
	CCP-V-1	7.00 %		
	PGIGI-3-F	3.00 %		
	CC-5-V	8.00 %		
	PCH-53	5.00 %		
35	CC-3-V1	8.00 %		
	CPY-2-O2	12.00 %		

CPY-3-O2 12.00 %

weist gegenüber Beispiel 10 und 11 eine höhere Rotationsviskosität auf.

5 Beispiel 12

Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend

	PCH-502FF	10.00 %	Kp.	+ 70,0
10	PCH-504FF	14.00 %	Δn	0,1015
	CY-1V-O2	8.00 %	Δε	- 4,2
	CY-1V-O4	10.00 %	γ ₁	172
	CPY-2-O2	8.00 %		
	CPY-3-O2	8.00 %		
15	CCP-V-1	11.00 %		
	CCH-35	4.00 %		
	CC-3-V1	10.00 %		
	CC-5-V	3.00 %		
	CPQIY-3-O4	7.00 %		
20	CPQIY-5-O4	7.00 %		

Vergleichsbeispiel 9

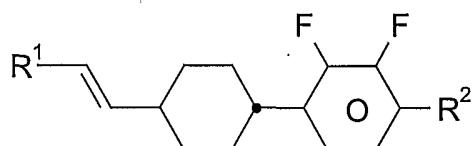
	Eine Flüssigkristallanzeige enthaltend			
25	PCH-304FF	17.00 %	Kp.	+ 70,5
	PCH-502FF	9.00 %	Δn	0,0993
	PCH-504FF	14.00 %	Δε	- 4,2
	CPY-2-O2	7.00 %	γ ₁	187
30	CPY-3-O2	7.00 %		
	CCP-V-1	12.00 %		
	CCH-35	5.00 %		
	CC-3-V1	9.00 %		
	CPQIY-3-O4	10.00 %		
35	CPQIY-5-O4	10.00 %		

weist gegenüber Beispiel 12 eine höhere Rotationsviskosität auf.

Patentansprüche

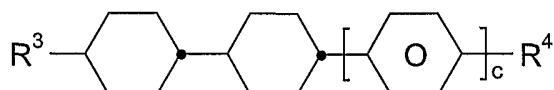
1. Flüssigkristallines Medium, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I enthält

5



10

und eine oder mehrere Verbindungen der Formel II



15

enthält, worin

R¹ H oder Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen,

20

R² Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen,

R³ Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

25

R⁴ Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -CH=CH-, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, und

c 0 oder 1

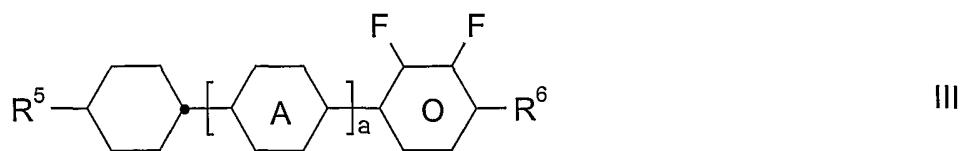
30

bedeuten.

2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel III enthält

35

- 35 -

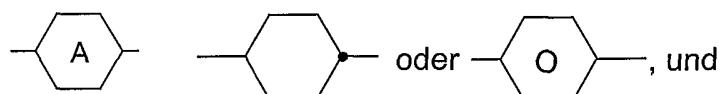


5

worin

10

R^5 und R^6 Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei auch ein oder zwei nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, - $\text{CH}=\text{CH}$ -, -CO-, -OCO- oder -COO- so ersetzt sein können,

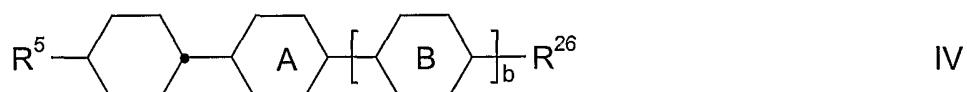


15

a 0 oder 1 bedeuten.

3. Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV enthält

20



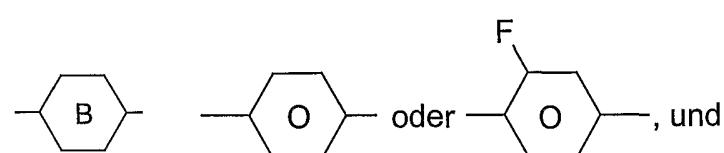
worin

25

R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine der in Formel III angegebenen Bedeutungen haben,



30

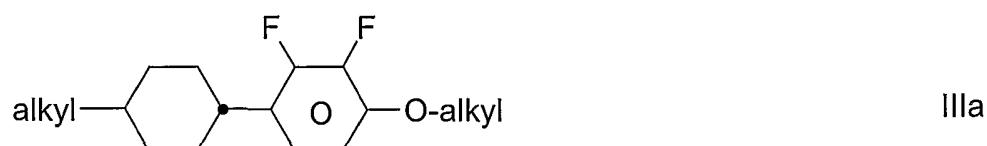


35

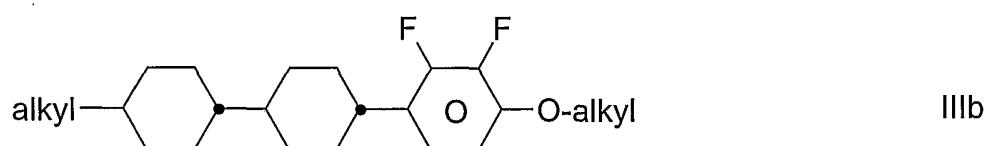
b 0 oder 1 bedeuten.

4. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält

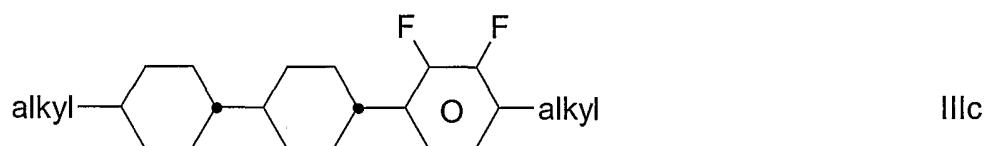
5



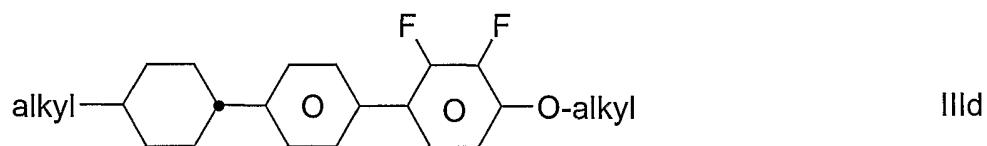
10



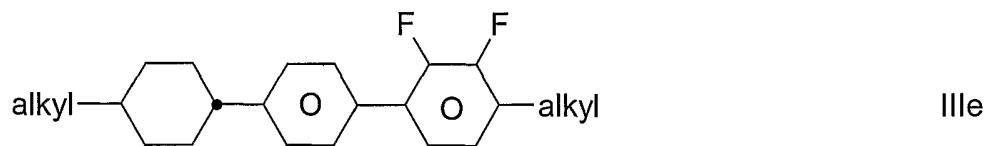
15



20



25

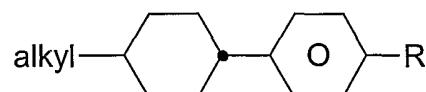


30

worin alkyl C₁₋₆-alkyl und R^{5a} H, Methyl, Ethyl oder n-Propyl, insbesondere H oder Methyl bedeutet.

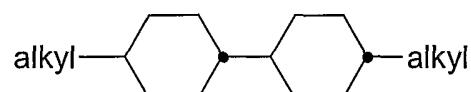
35

5. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält



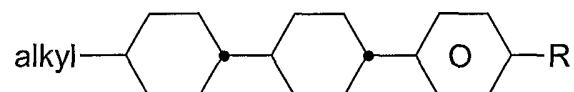
IVa

5



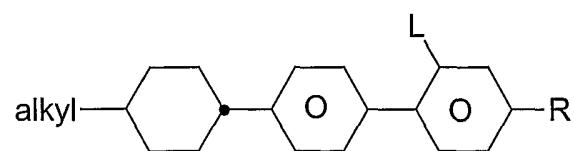
IVb

10



IVc

15



IVd

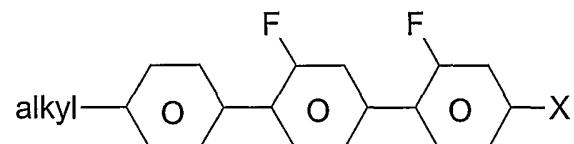
15

worin alkyl C₁₋₆-alkyl, R C₁₋₆-alkyl oder -alkoxy und L H oder F bedeuten.

20

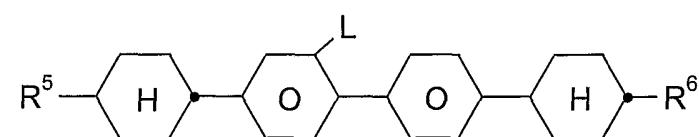
6. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Formeln enthält

25



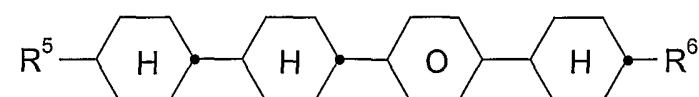
Va

30

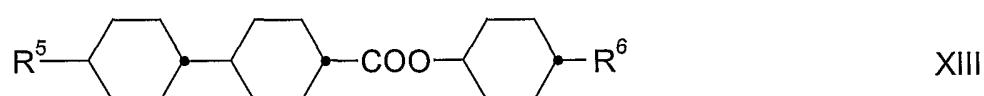
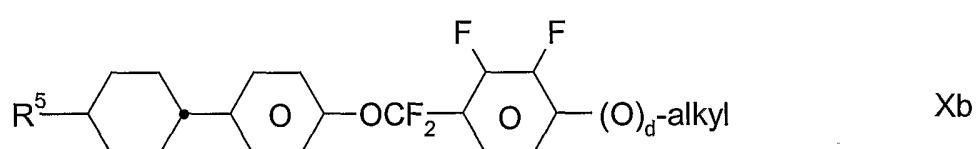
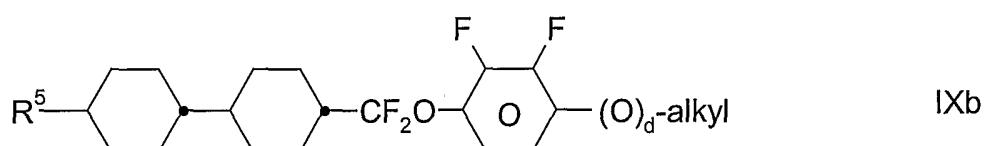
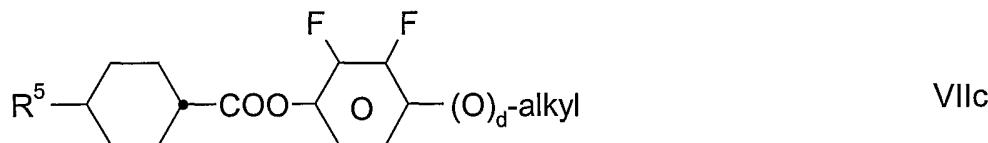


VIa

35



VIb



worin R⁵ und R⁶ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen
alkyl C₁₋₆-alkyl, L H oder F, X F oder Cl und d 0 oder 1 bedeuten.

7. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus 1 bis 4 Verbindungen der Formel I, 1 bis 6 Verbindungen der Formel II, 1 bis 10 Verbindungen der Formel III und 1 bis fünf Verbindungen der Formel IV besteht.
8. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 5 bis 35 %, vorzugsweise 9 bis 25 % beträgt.
9. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel II im Gesamtgemisch 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 36 % beträgt.

10. Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen aus
5 5-35 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I,
 5-50 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel II,
 25-70 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel III, und
10 2-25 % einer oder mehrerer Verbindungen der Formel IV
 besteht.
 11. Elektrooptische Anzeige mit einer Aktivmatrix-Addressierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 enthält.
 12. Elektrooptische Anzeige nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf dem ECB-, VA-, DAP-, CSH-, IPS-, ASM- oder PALC-Effekt beruht.
- 25
- 30
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 599 480 A (TARUMI ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) claims ----	1-4,11, 12
X	DE 199 27 627 A (MERCK PATENT GMBH) 5 January 2000 (2000-01-05) claims 1-10 ----	1-5
X	DE 196 07 043 A (MERCK PATENT GMBH) 28 August 1997 (1997-08-28) page 4 -page 5; claims 1-3,9 ----	1-5
X	DE 198 03 112 A (MERCK PATENT GMBH) 17 September 1998 (1998-09-17) claims ----	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "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 when the document is taken alone
- "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

Date of the actual completion of the international search

5 September 2002

Date of mailing of the international search report

13/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 02/04704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 101 12 955 A (MERCK PATENT GMBH) 22 November 2001 (2001-11-22) claims 1-9,13 ---	1-5,11, 12
P,X	EP 1 106 671 A (MERCK PATENT GMBH) 13 June 2001 (2001-06-13) claims 1-6,12 ---	1-5,11, 12
A	US 6 217 953 B1 (HECKMEIER ET AL) 17 April 2001 (2001-04-17) page 3, line 65 -page 11, line 40; claims ---	1-4,11, 12
A	US 6 066 268 A (ICHINOSE ET AL) 23 May 2000 (2000-05-23) page 3, line 28 -page 11, line 60; claims ---	1-6,11, 12
A	EP 0 969 071 A (CHIASSO CORP) 5 January 2000 (2000-01-05) claims 1,2,8,9 ---	1-4
A	WO 89 08633 A (MERCK PATENT GMBH) 21 September 1989 (1989-09-21) cited in the application claims ----	1
A	EP 0 474 062 A (MERCK PATENT GMBH) 11 March 1992 (1992-03-11) cited in the application page 1 -page 8; claims -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/04704

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5599480	A	04-02-1997	DE JP	4444813 A1 8104869 A	15-02-1996 23-04-1996
DE 19927627	A	05-01-2000	DE JP US	19927627 A1 2000038585 A 6217953 B1	05-01-2000 08-02-2000 17-04-2001
DE 19607043	A	28-08-1997	DE NL NL	19607043 A1 1005373 C2 1005373 A1	28-08-1997 17-12-1998 27-08-1997
DE 19803112	A	17-09-1998	DE GB JP US	19803112 A1 2323603 A ,B 10251644 A 6248410 B1	17-09-1998 30-09-1998 22-09-1998 19-06-2001
DE 10112955	A	22-11-2001	DE EP JP US	10112955 A1 1146104 A2 2001354967 A 2002014613 A1	22-11-2001 17-10-2001 25-12-2001 07-02-2002
EP 1106671	A	13-06-2001	DE EP JP US	19959033 A1 1106671 A2 2001192657 A 2001010366 A1	13-06-2001 13-06-2001 17-07-2001 02-08-2001
US 6217953	B1	17-04-2001	DE JP	19927627 A1 2000038585 A	05-01-2000 08-02-2000
US 6066268	A	23-05-2000	JP	11140447 A	25-05-1999
EP 0969071	A	05-01-2000	JP EP KR	2000053602 A 0969071 A1 2000005809 A	22-02-2000 05-01-2000 25-01-2000
WO 8908633	A	21-09-1989	DE DE WO EP JP JP	3807872 A1 58901334 D1 8908633 A1 0364538 A1 2503441 T 2811342 B2	21-09-1989 11-06-1992 21-09-1989 25-04-1990 18-10-1990 15-10-1998
EP 0474062	A	11-03-1992	DE DE EP US	4027981 A1 59107066 D1 0474062 A2 5384065 A	30-04-1992 25-01-1996 11-03-1992 24-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/04704

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 599 480 A (TARUMI ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Ansprüche ---	1-4, 11, 12
X	DE 199 27 627 A (MERCK PATENT GMBH) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Ansprüche 1-10 ---	1-5
X	DE 196 07 043 A (MERCK PATENT GMBH) 28. August 1997 (1997-08-28) Seite 4 -Seite 5; Ansprüche 1-3, 9 ---	1-5
X	DE 198 03 112 A (MERCK PATENT GMBH) 17. September 1998 (1998-09-17) Ansprüche ---	1 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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 Anmelde datum 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 Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung 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

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5. September 2002

13/09/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04704

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	DE 101 12 955 A (MERCK PATENT GMBH) 22. November 2001 (2001-11-22) Ansprüche 1-9,13 ---	1-5,11, 12
P, X	EP 1 106 671 A (MERCK PATENT GMBH) 13. Juni 2001 (2001-06-13) Ansprüche 1-6,12 ---	1-5,11, 12
A	US 6 217 953 B1 (HECKMEIER ET AL) 17. April 2001 (2001-04-17) Seite 3, Zeile 65 -Seite 11, Zeile 40; Ansprüche ---	1-4,11, 12
A	US 6 066 268 A (ICHINOSE ET AL) 23. Mai 2000 (2000-05-23) Seite 3, Zeile 28 -Seite 11, Zeile 60; Ansprüche ---	1-6,11, 12
A	EP 0 969 071 A (CHISSO CORP) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Ansprüche 1,2,8,9 ---	1-4
A	WO 89 08633 A (MERCK PATENT GMBH) 21. September 1989 (1989-09-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1
A	EP 0 474 062 A (MERCK PATENT GMBH) 11. März 1992 (1992-03-11) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 -Seite 8; Ansprüche ----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04704

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5599480	A	04-02-1997	DE JP	4444813 A1 8104869 A		15-02-1996 23-04-1996
DE 19927627	A	05-01-2000	DE JP US	19927627 A1 2000038585 A 6217953 B1		05-01-2000 08-02-2000 17-04-2001
DE 19607043	A	28-08-1997	DE NL NL	19607043 A1 1005373 C2 1005373 A1		28-08-1997 17-12-1998 27-08-1997
DE 19803112	A	17-09-1998	DE GB JP US	19803112 A1 2323603 A ,B 10251644 A 6248410 B1		17-09-1998 30-09-1998 22-09-1998 19-06-2001
DE 10112955	A	22-11-2001	DE EP JP US	10112955 A1 1146104 A2 2001354967 A 2002014613 A1		22-11-2001 17-10-2001 25-12-2001 07-02-2002
EP 1106671	A	13-06-2001	DE EP JP US	19959033 A1 1106671 A2 2001192657 A 2001010366 A1		13-06-2001 13-06-2001 17-07-2001 02-08-2001
US 6217953	B1	17-04-2001	DE JP	19927627 A1 2000038585 A		05-01-2000 08-02-2000
US 6066268	A	23-05-2000	JP	11140447 A		25-05-1999
EP 0969071	A	05-01-2000	JP EP KR	2000053602 A 0969071 A1 2000005809 A		22-02-2000 05-01-2000 25-01-2000
WO 8908633	A	21-09-1989	DE DE WO EP JP JP	3807872 A1 58901334 D1 8908633 A1 0364538 A1 2503441 T 2811342 B2		21-09-1989 11-06-1992 21-09-1989 25-04-1990 18-10-1990 15-10-1998
EP 0474062	A	11-03-1992	DE DE EP US	4027981 A1 59107066 D1 0474062 A2 5384065 A		30-04-1992 25-01-1996 11-03-1992 24-01-1995