



(10) **DE 102 43 776 B4** 2017.11.16

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 43 776.9**  
(22) Anmeldetag: **20.09.2002**  
(43) Offenlegungstag: **10.04.2003**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **16.11.2017**

(51) Int Cl.: **C07C 43/225** (2006.01)  
**C07C 25/18** (2006.01)  
**C07C 25/24** (2006.01)  
**C07C 381/00** (2006.01)  
**C07D 319/06** (2006.01)  
**G09F 9/35** (2006.01)  
**G02F 1/137** (2006.01)  
**C09K 19/30** (2006.01)  
**C09K 19/20** (2006.01)  
**C07D 339/06** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:  
**101 48 356.2** **29.09.2001**  
(73) Patentinhaber:  
**Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE**

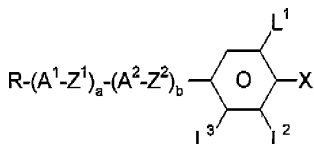
(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>100 10 537</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>195 31 165</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>0 735 015</b>	<b>A2</b>

(72) Erfinder:  
**Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Hahn, Alexander, 65428 Rüsselsheim, DE; Ruhl, Andreas, 64380 Roßdorf, DE; Krause, Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Heckmeier, Michael, Dr., 64625 Bensheim, DE**

(54) Bezeichnung: **Flüssigkristalline Verbindungen**

(57) Hauptanspruch: Flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,



worin

R Vinyl,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,

$\text{A}^1$  und  $\text{A}^2$  jeweils unabhängig voneinander  
a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexylenrest,  
b) einen 1,4-Phenylrest,  
wobei die Reste a) und b) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,  
X F,  
 $\text{Z}^1$  und  $\text{Z}^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-\text{CF}_2\text{O}-$  oder eine Einfachbindung mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Brücken  $\text{Z}^1$  und  $\text{Z}^2$   $-\text{CF}_2\text{O}-$  bedeutet,  
a 0, 1 oder 2,  
b 0, 1 oder 2, wobei  $a + b$  1 oder 2 ist, und  
 $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  und  $\text{L}^3$  jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeutet.

### Beschreibung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**[0012]** Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z. B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210–288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "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. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, dass auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

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

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

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
- Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
- erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
- hohes  $\Delta n$  für schnellere Schaltzeiten

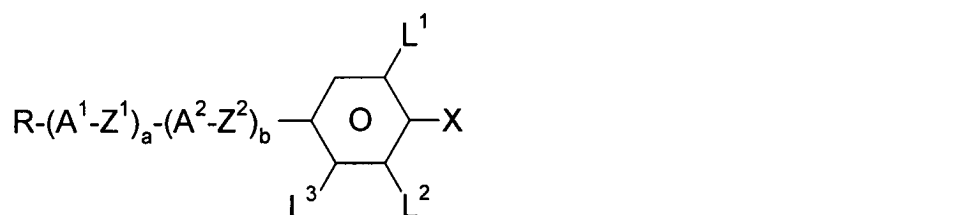
**[0015]** Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

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

**[0017]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, IPS-, 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. Für diese Aufgabe werden flüssigkristalline Verbindungen benötigt, die einen hohen Klärpunkt und eine niedrige Rotationsviskosität besitzen.

**[0018]** Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Verbindungen verwendet.

**[0019]** Gegenstand der Erfindung sind somit flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,



worin

**[0020]** R Vinyl,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ,

$\text{A}^1$  und  $\text{A}^2$  jeweils unabhängig voneinander

a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexylenrest,

b) einen 1,4-Phenylrest,

wobei die Reste a) und b) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,

X F,

$\text{Z}^1$  und  $\text{Z}^2$  jeweils unabhängig voneinander  $-\text{CF}_2\text{O}-$  oder eine Einfachbindung, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Brücken  $\text{Z}^1$  und  $\text{Z}^2$   $-\text{CF}_2\text{O}-$  oder  $-\text{OCF}_2-$  bedeutet,

a 0, 1 oder 2,

b 0, 1 oder 2, wobei  $a + b$  1 oder mehr ist und

$\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  und  $\text{L}^3$  jeweils unabhängig voneinander H, F oder Cl

bedeutet.

**[0021]** Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der Verbindungen der Formel I in flüssigkristallinen Medien.

**[0022]** Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

**[0023]** Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen durch ihren breiten nematischen Phasenbereich aus. In flüssigkristallinen Mischungen unterdrücken die erfindungsgemäßen Substanzen die smektischen Phasen und führen zu einer deutlichen Verbesserung der Tieftemperatur-Lagerstabilität. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

**[0024]** Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin  $a + b = 1$  oder  $a + b = 2$  ist.

**[0025]** Der Alkenylrest R kann geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

**[0026]** Falls R einen einfach durch CN oder  $\text{CF}_3$  substituierten Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder  $\text{CF}_3$  ist in beliebiger Position.

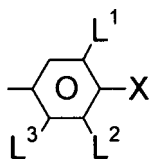
**[0027]** Falls R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

**[0028]** Verbindungen der Formel 1 mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

**[0029]** Verbindungen der Formel I mit  $\text{S}_\text{A}$ -Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

**[0030]** Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, PheF einen 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylrest, PheFF einen 2,3-Difluor- oder 2,6-Difluor-1,4-phenylrest.

**[0031]** Der Einfachheit halber bedeutet



im folgenden A<sup>3</sup>-X.

**[0032]** Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend die bevorzugten Verbindungen mit zwei Ringen der Teilformeln Ia, Ib, If und Ig (Z<sup>2</sup> = -CF<sub>2</sub>O- oder -OCF<sub>2</sub>-):

R-Cyc-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Ia
R-Phe-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Ib
R-PheF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	If
R-PheFF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Ig

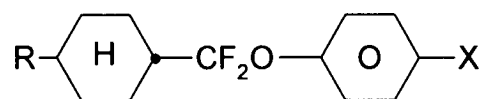
**[0033]** Die Verbindungen der Formel I umfassen dementsprechend die bevorzugten Verbindungen mit drei Ringen der Teilformeln Ik bis Io, Is und It (Z<sup>1</sup> oder Z<sup>2</sup>: -CF<sub>2</sub>O- oder -OCF<sub>2</sub>-):

R-Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Ik
R-Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Il
R-Cyc-Z <sup>1</sup> -PheF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Im
R-Cyc-Z <sup>1</sup> -PheFF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	In
R-Phe-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Io
R-Phe-Z <sup>1</sup> -PheF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	Is
R-Phe-Z <sup>1</sup> -PheFF-Z <sup>2</sup> -A <sup>3</sup> -X	It

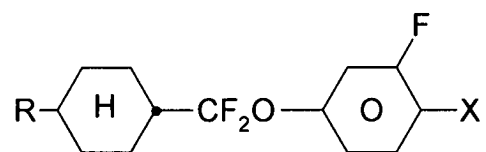
**[0034]** Darunter sind besonders diejenigen Verbindungen der Teilformeln Ia, Ib, Ik, und Il bevorzugt.

**[0035]** Bevorzugt sind alle Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> ein ein- oder zweifach substituiertes 1,4-Phenylen bedeutet. Insbesondere sind dies 2-Fluor-1,4-phenylen, 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen sowie 2,6-Difluor-1,4-phenylen.

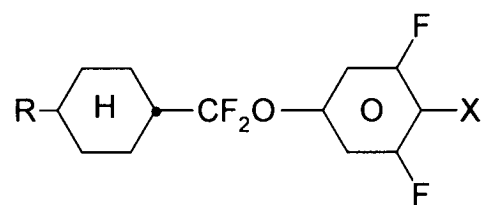
**[0036]** Bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I36:



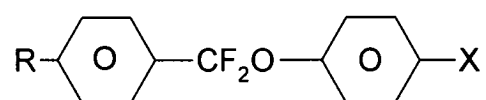
I1



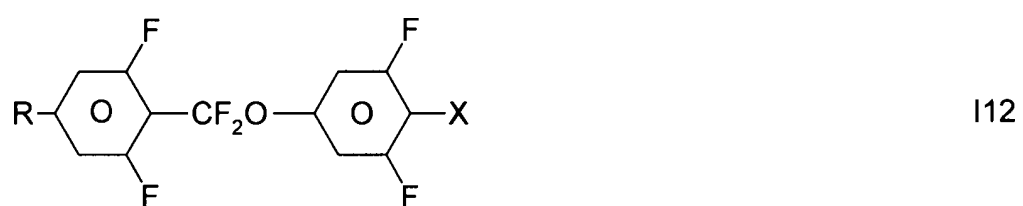
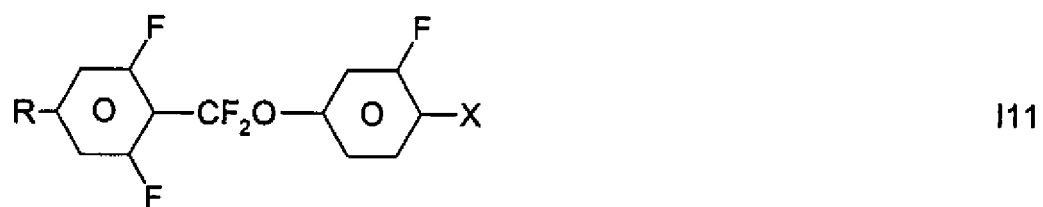
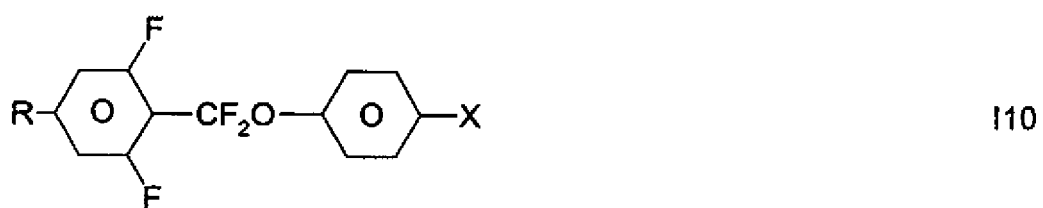
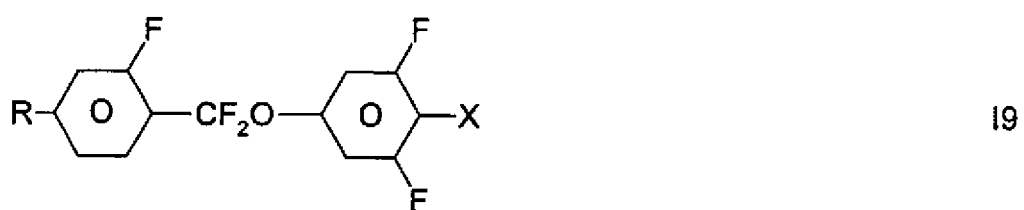
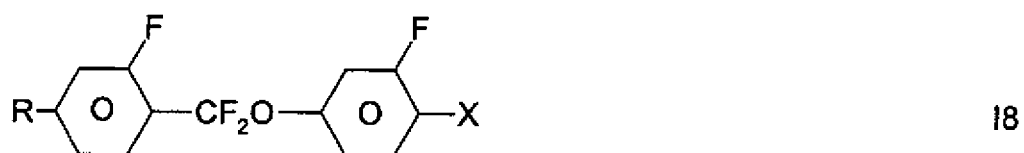
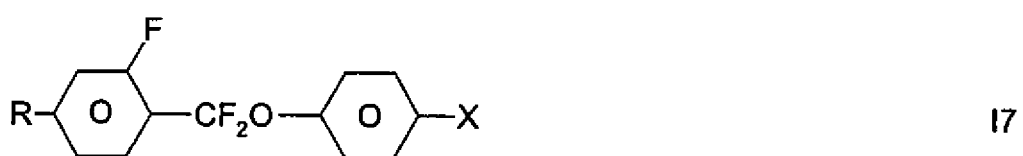
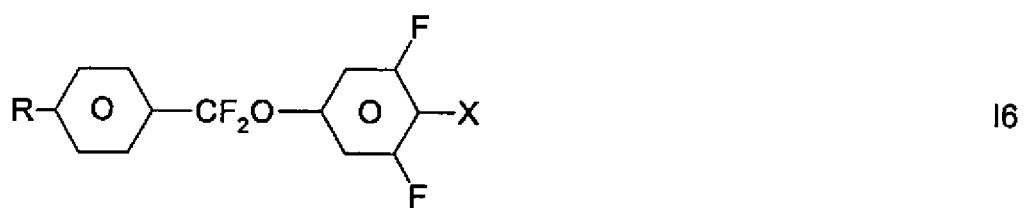
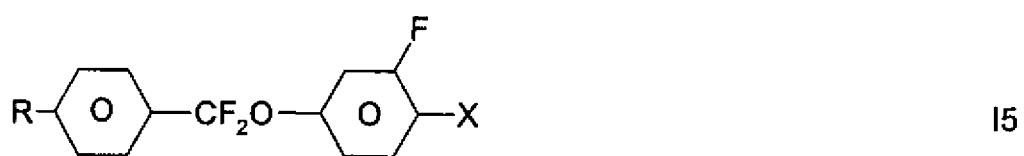
I2

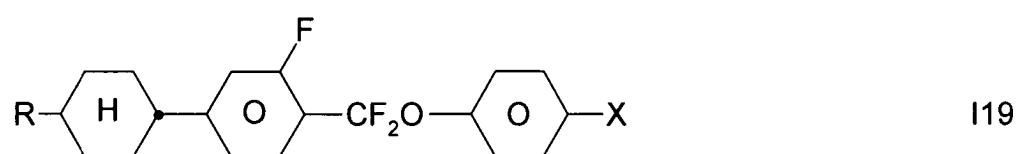
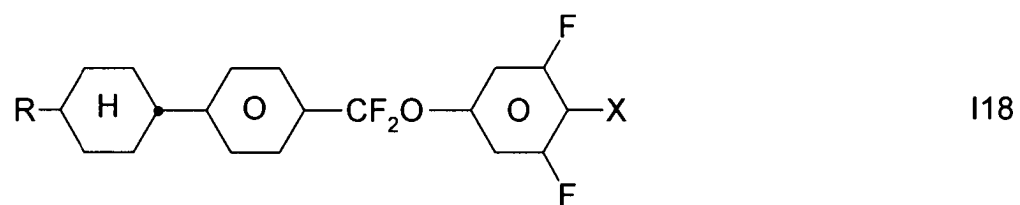
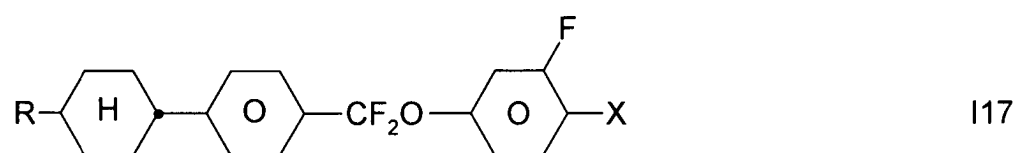
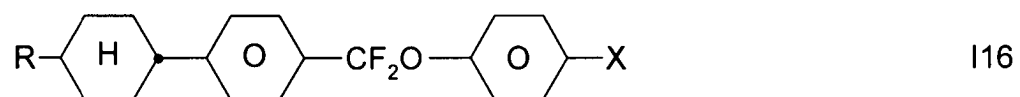
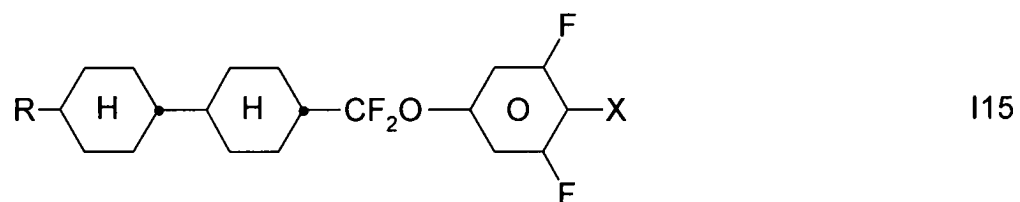
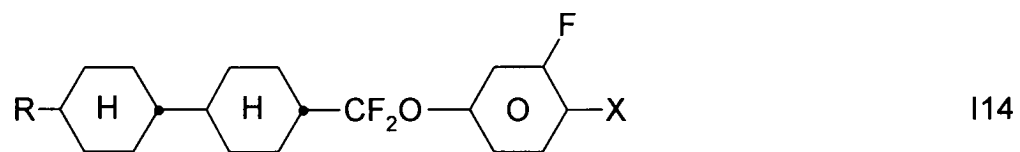
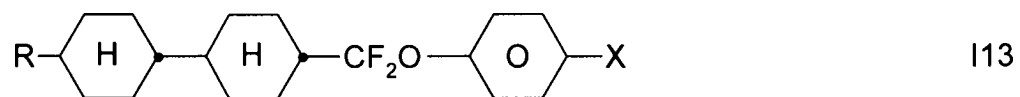


I3

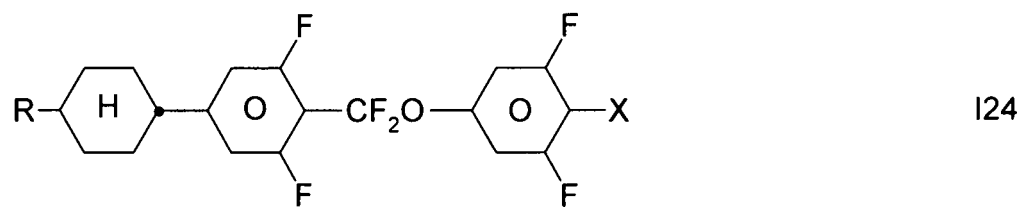
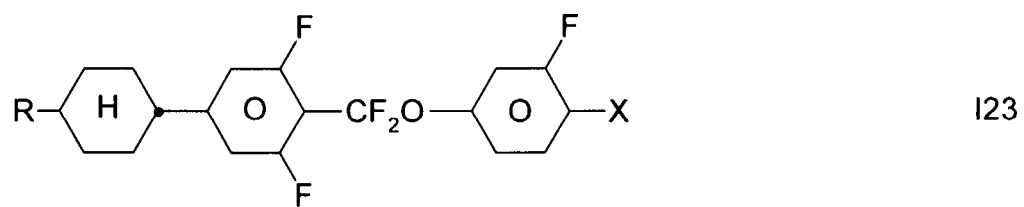
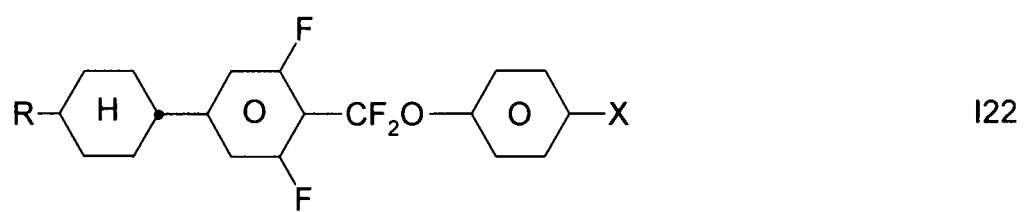
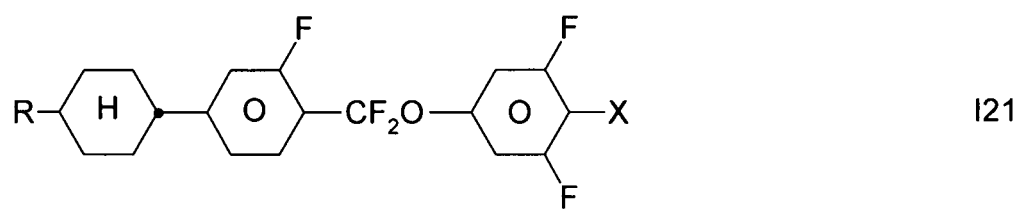
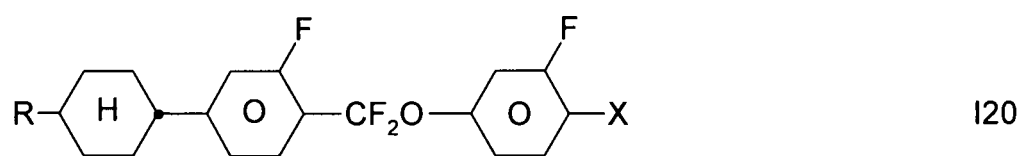


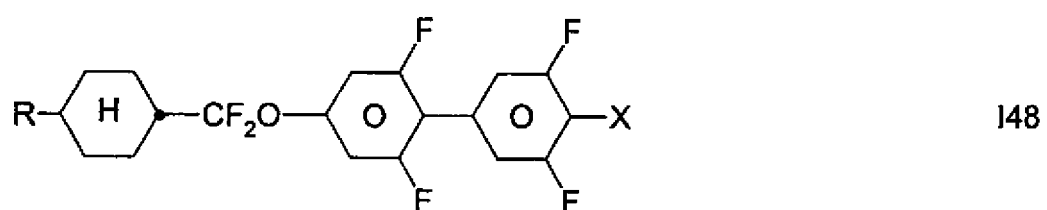
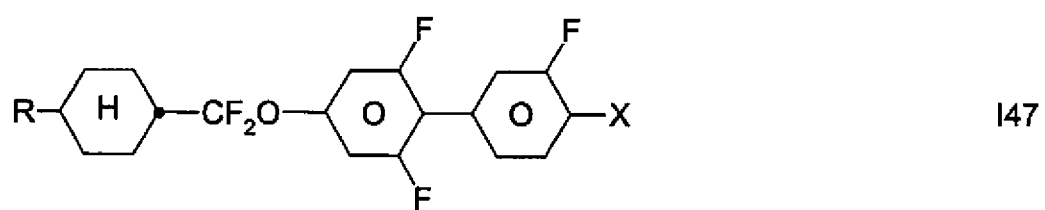
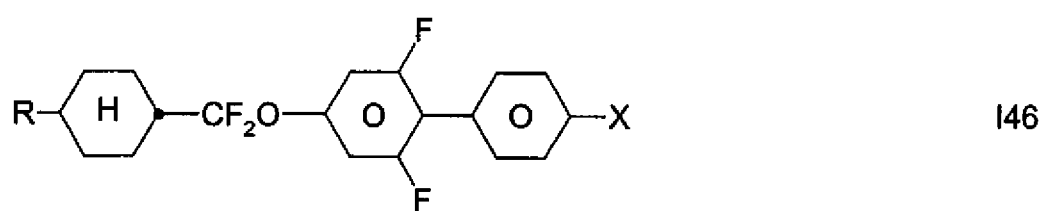
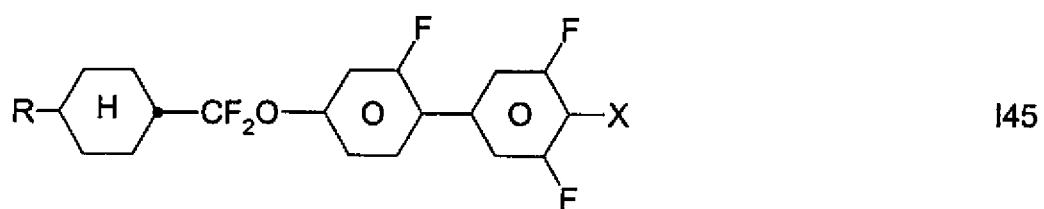
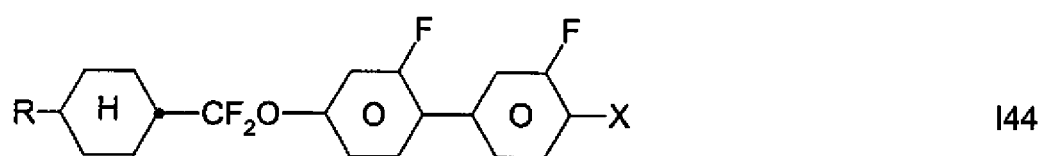
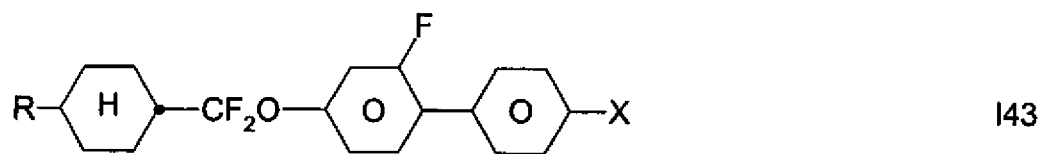
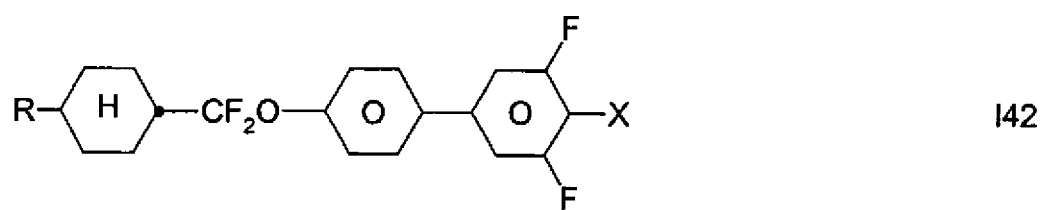
I4

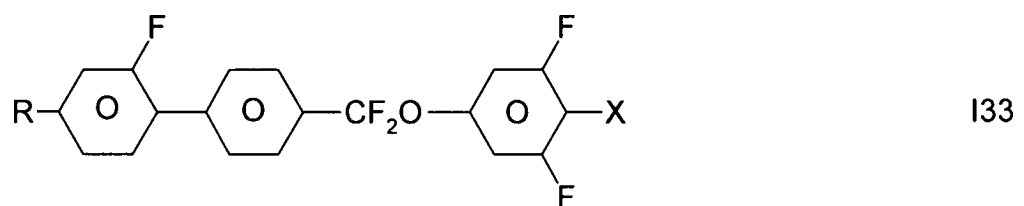
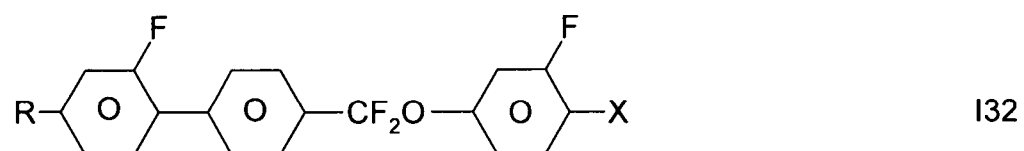
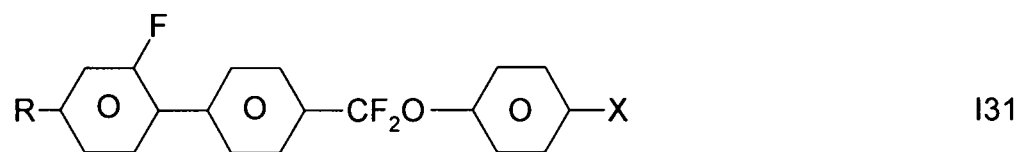
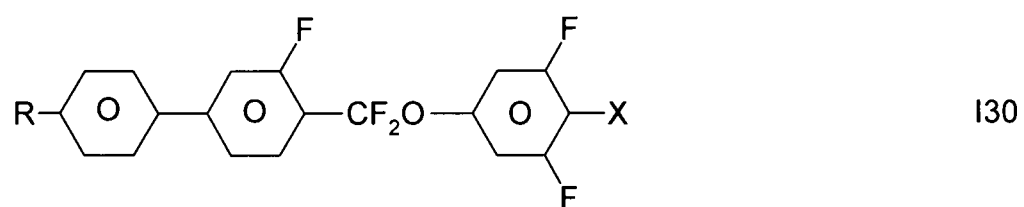
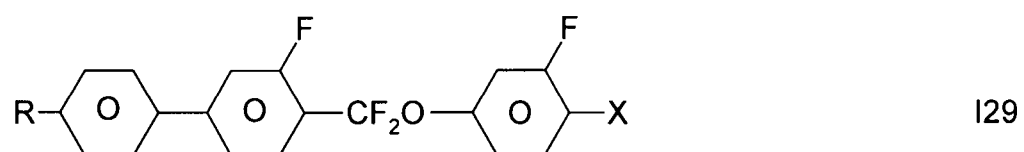
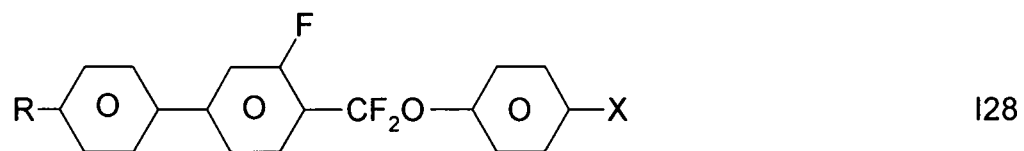
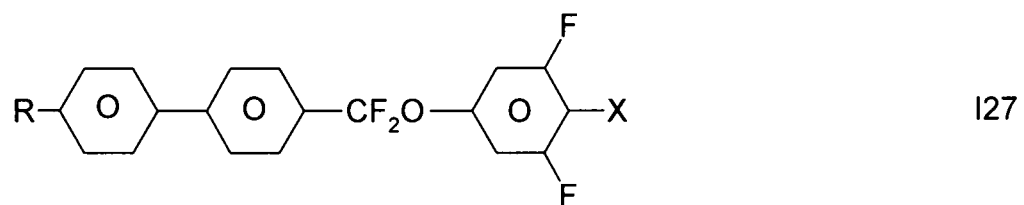
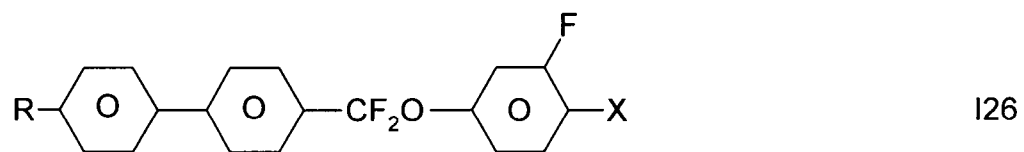
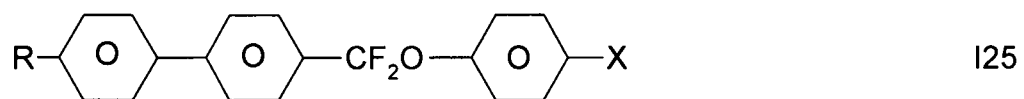


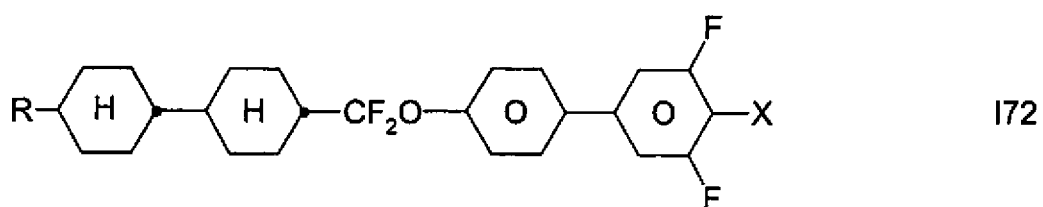
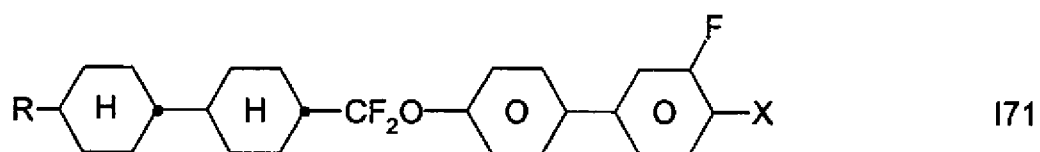
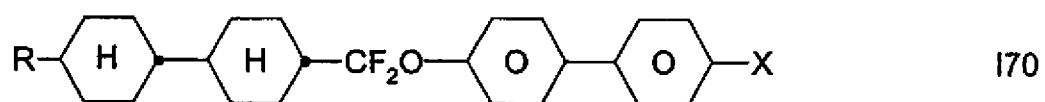
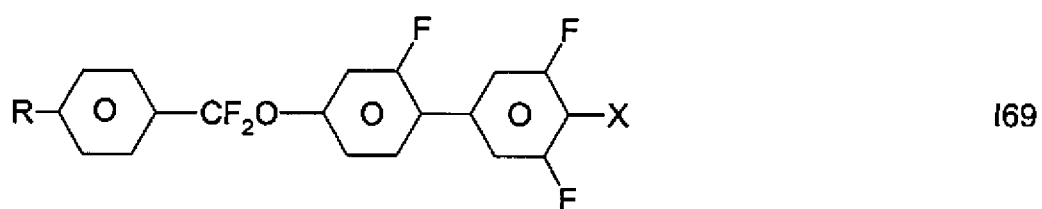
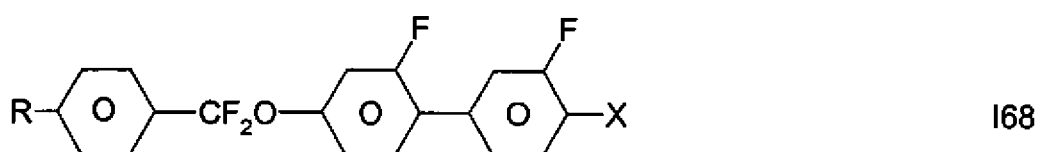
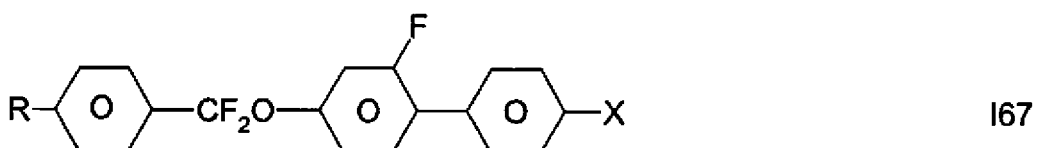
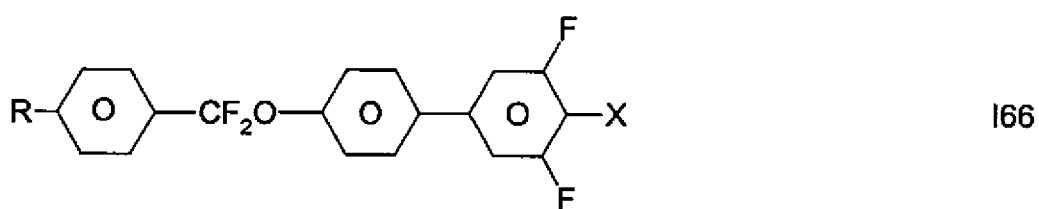
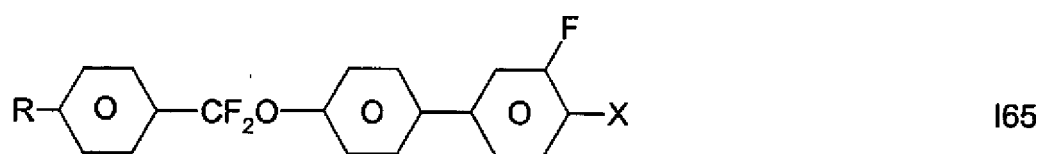


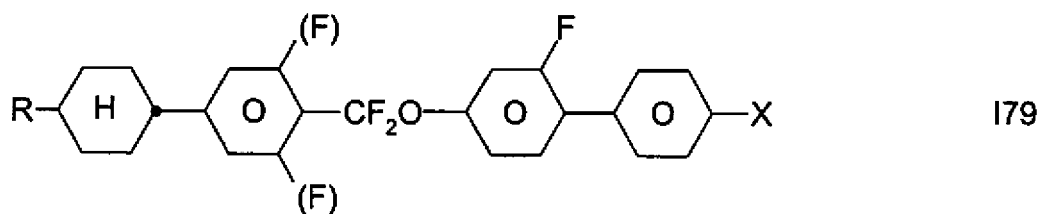
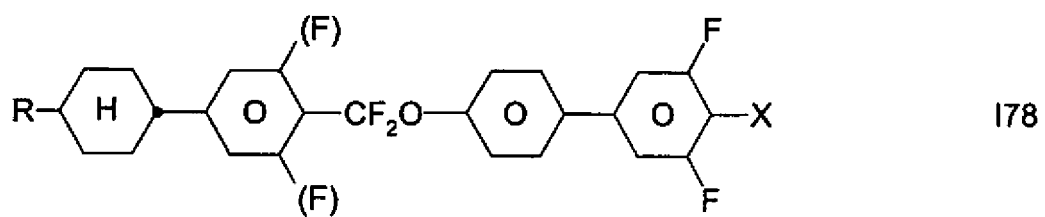
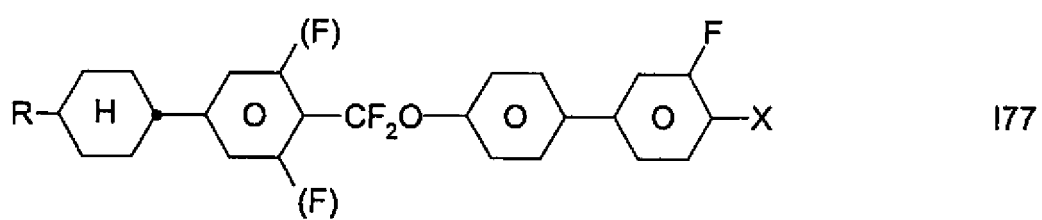
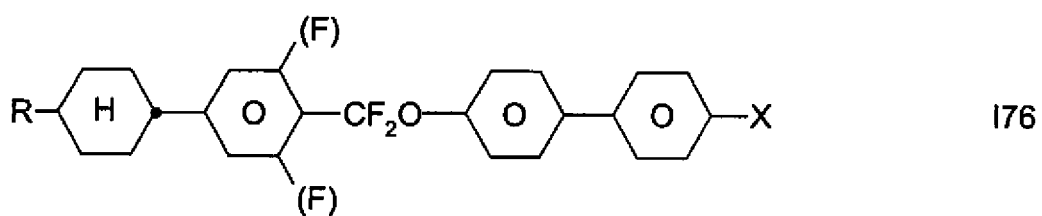
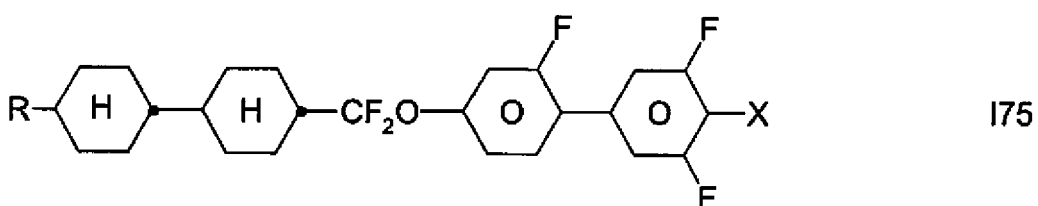
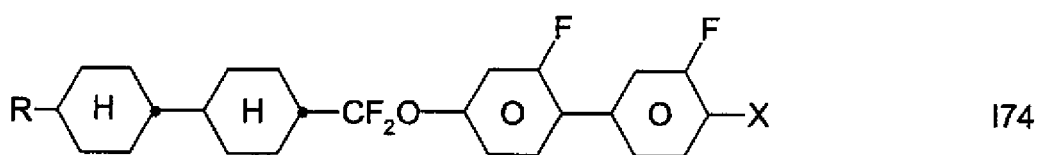
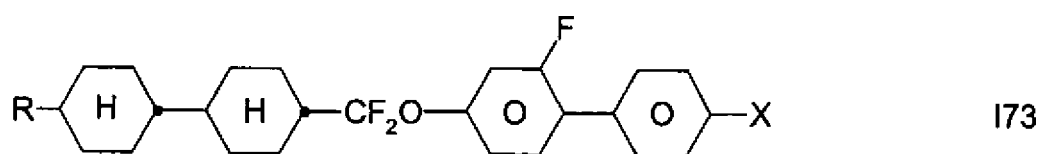


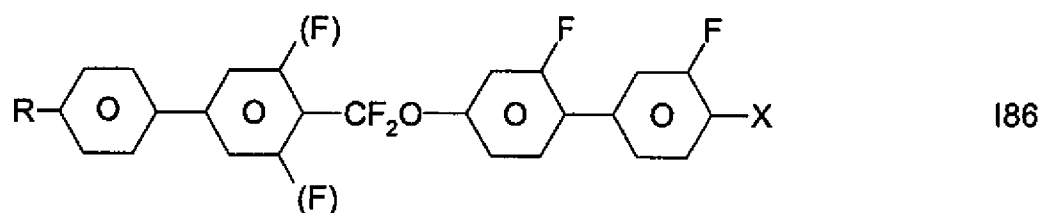
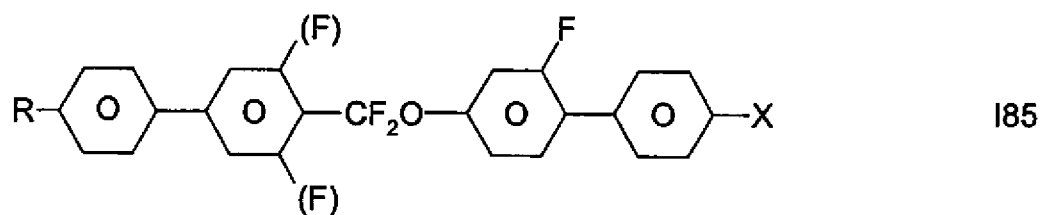
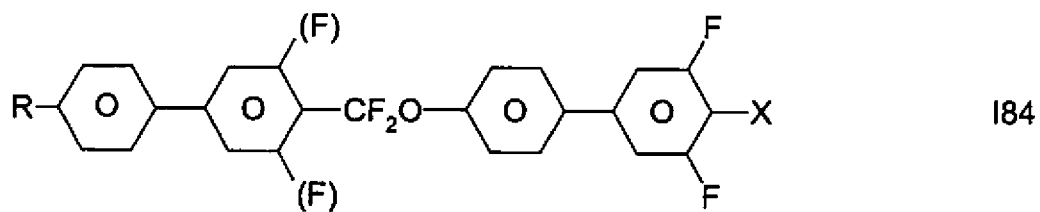
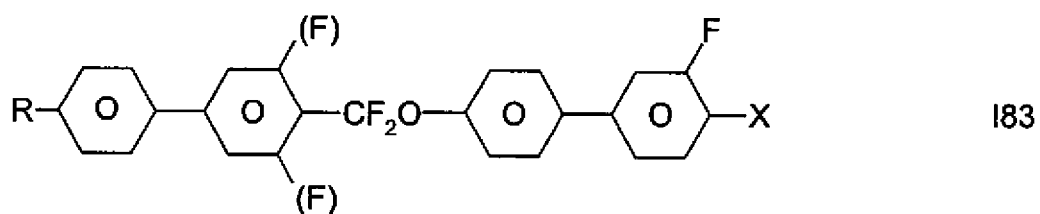
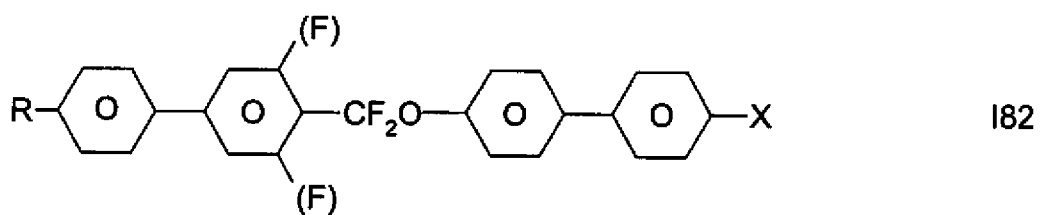
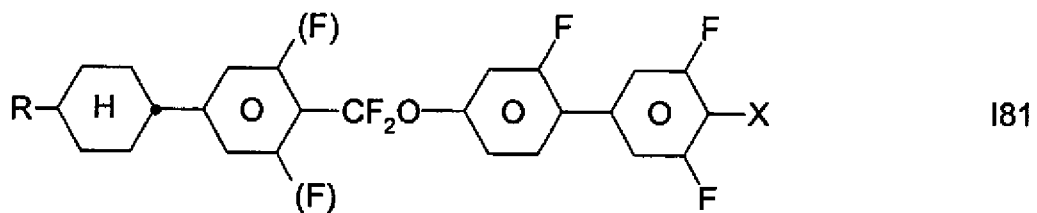
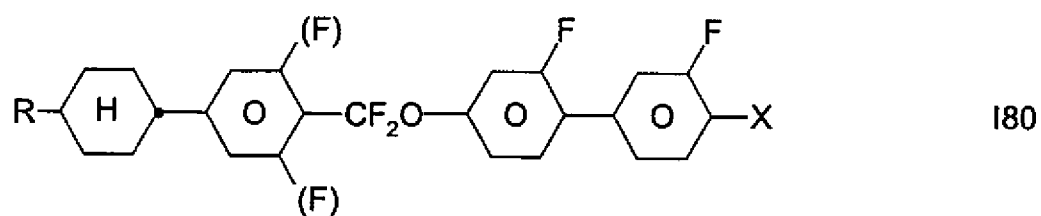


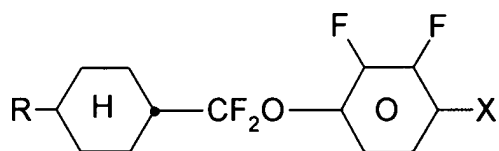




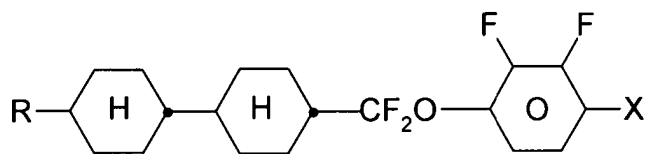




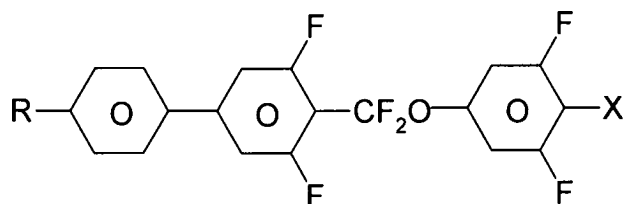




I34



I35

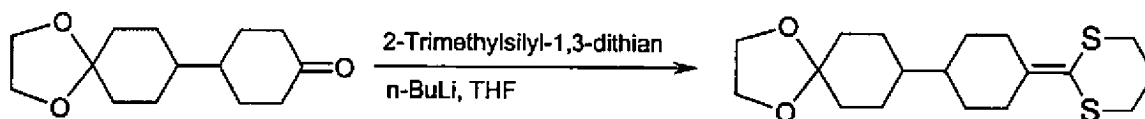


I36

**[0037]** Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

**[0038]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. wie folgt hergestellt werden:

Schema 1

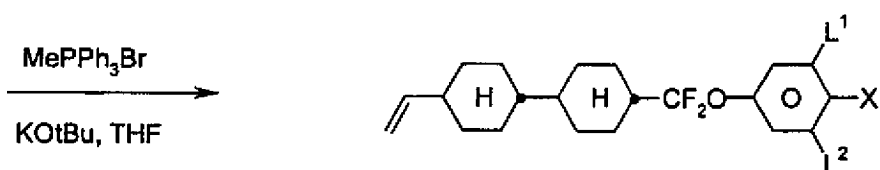
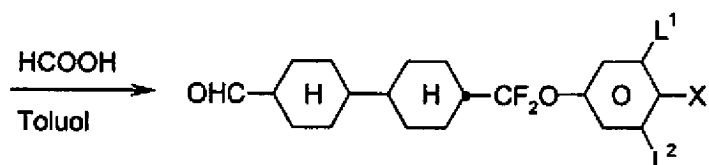
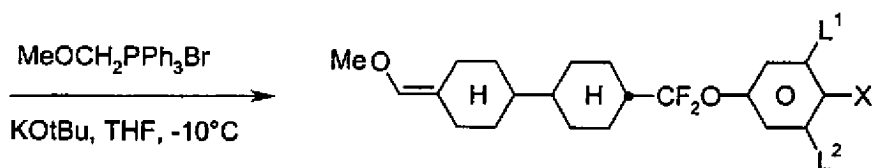
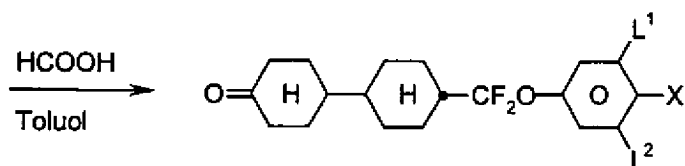
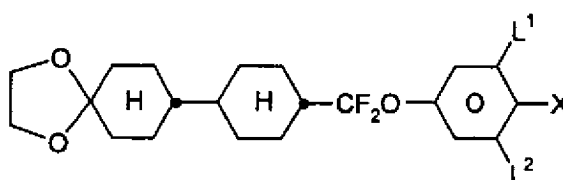


1.  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

2.  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{L}^1)(\text{L}^2)-\text{X}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $-70^\circ\text{C}$

3.  $\text{NEt}_3 \cdot 3\text{HF}$

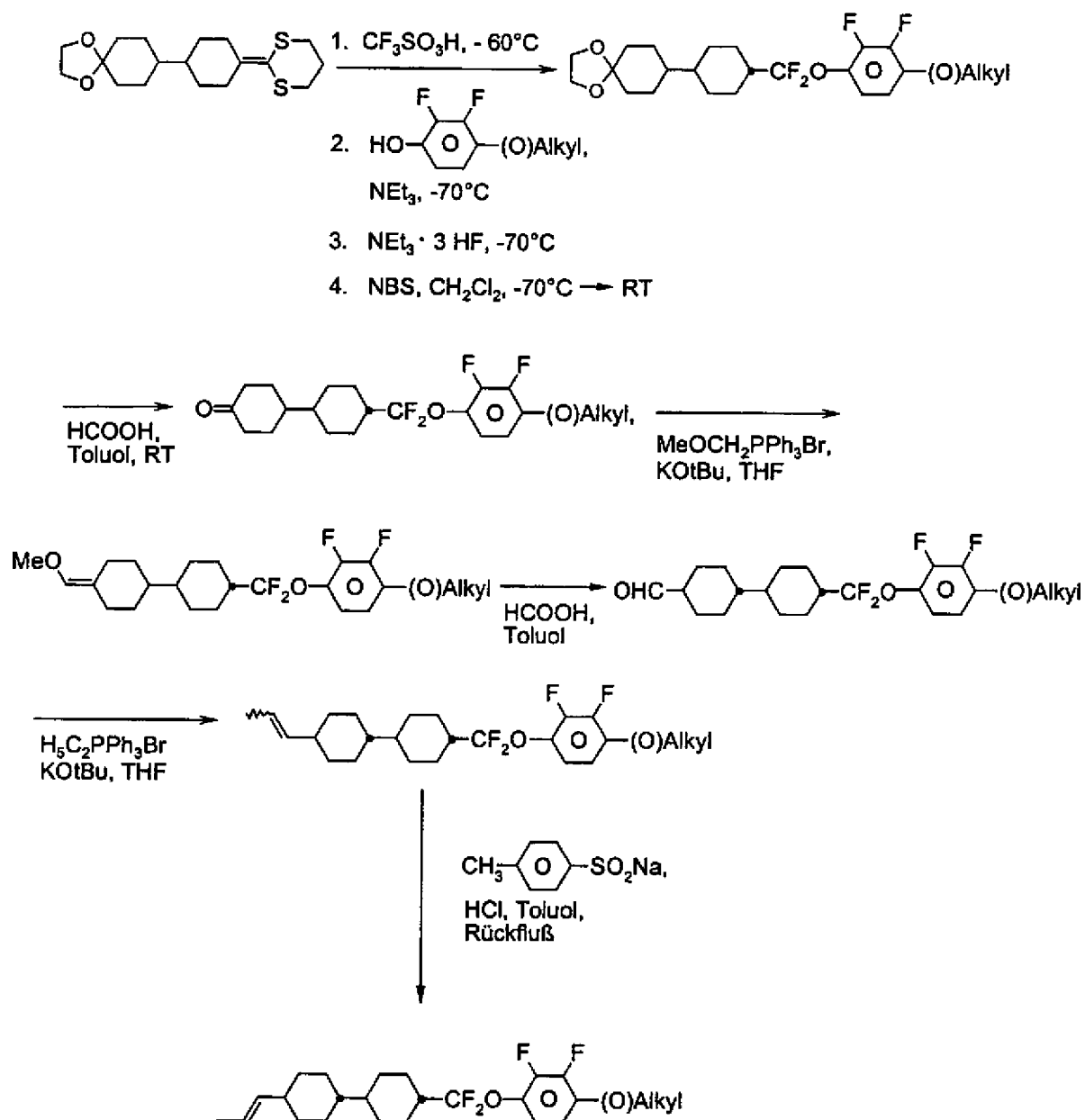
4.  $\text{Br}_2$



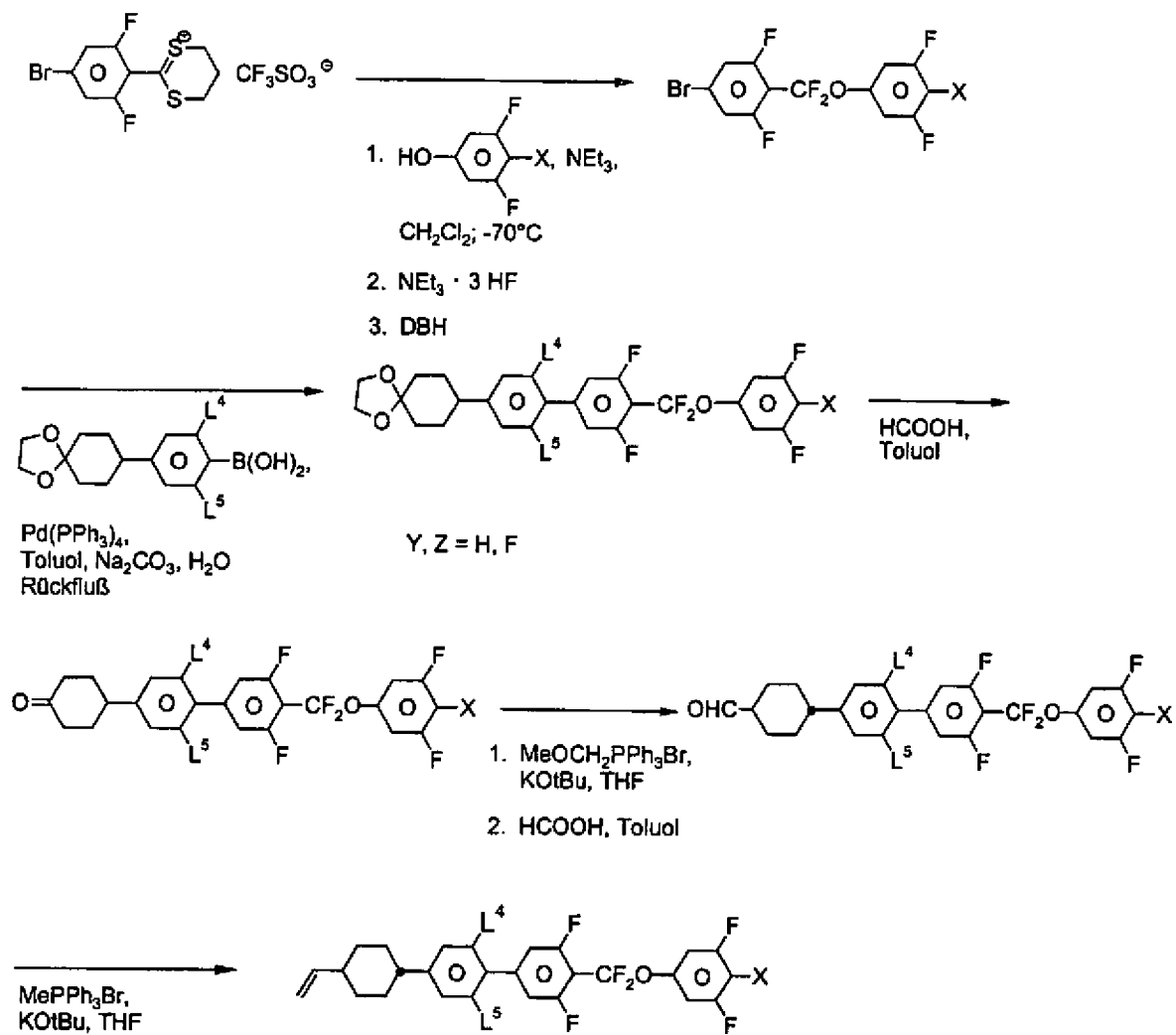


## Schema 2

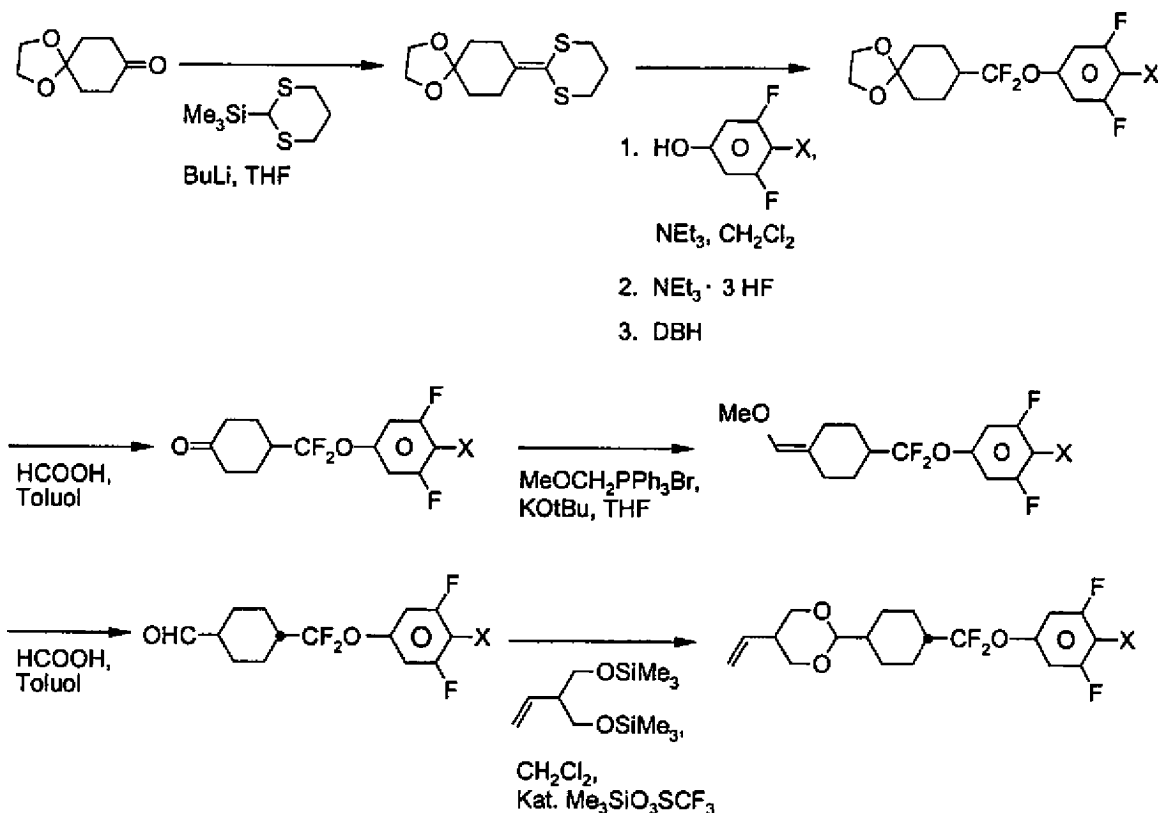
(Alkyl: geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1-9 C-Atomen)



Schema 3

 $(L^4, L^5: \text{H oder F})$ 

Schema 4



**[0039]** 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.

**[0040]** Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

**[0041]** 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.

**[0042]** Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen  $\Delta\epsilon$  konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Flüssigkristallmischungen, wie z. B. MLC-6476 und MLC-6625 (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) weisen zwar vergleichbare Klärpunkte und Tieftemperaturstabilitäten auf, sie haben jedoch relativ hohe  $\Delta n$ -Werte als auch höhere Schwellenspannungen von ca.  $\geq 1,7$  V.

**[0043]** Andere Mischungssysteme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von  $\Delta\epsilon$ , weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von  $60^\circ\text{C}$  auf.

**[0044]** Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis  $-20^\circ\text{C}$  und bevorzugt bis  $-30^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt bis  $-40^\circ\text{C}$ , Klärpunkte oberhalb  $80^\circ$ , vorzugsweise oberhalb  $90^\circ$ , besonders bevorzugt oberhalb  $100^\circ\text{C}$ , gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte  $\Delta\epsilon \geq 4$ , vorzugsweise  $\geq 6$  und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb  $1,5$  V, vorzugsweise unterhalb  $1,3$  V.

**[0045]** Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb  $110^\circ$ ) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem  $\Delta\epsilon$  und so-

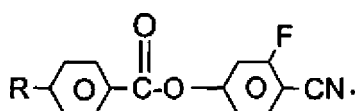
mit geringeren Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C. H. Gooch und H. A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2–4, 1974; C. H. Gooch und H. A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575–1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

**[0046]** Die Fließviskosität  $\nu_{20}$  bei 20°C ist vorzugsweise  $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , besonders bevorzugt  $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von –30° bis +80°.

**[0047]** Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, dass erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel



oder Ester der Formel



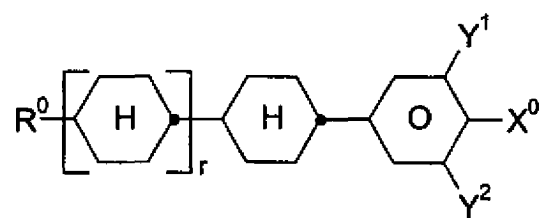
Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

**[0048]** Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei, drei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5–95%, vorzugsweise 10–60% und besonders bevorzugt im Bereich von 15–40%.

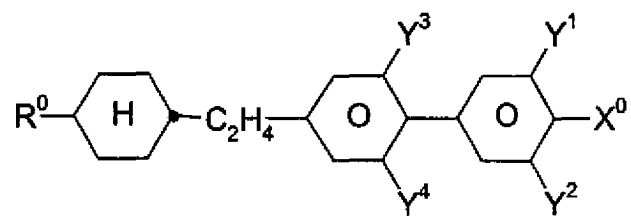
**[0049]** Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis IX und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

**[0050]** Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

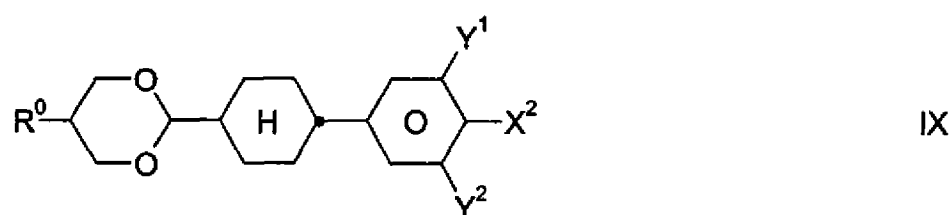
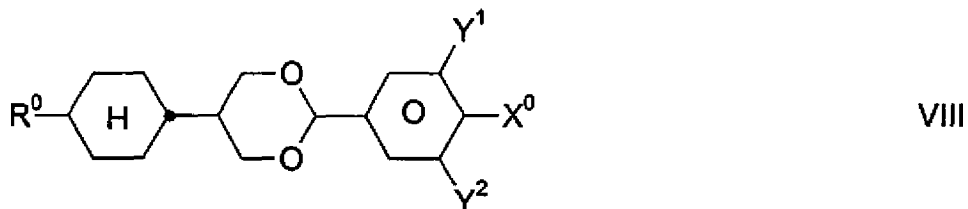
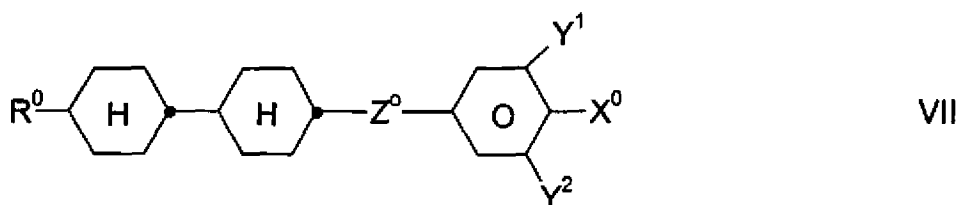
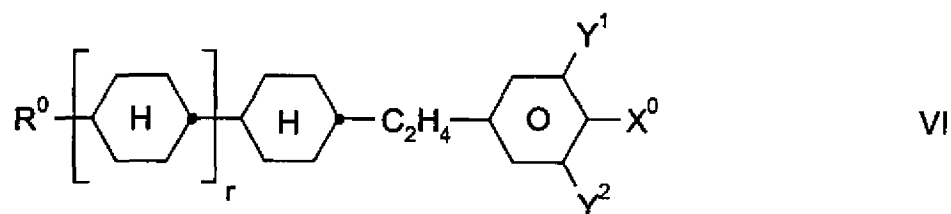
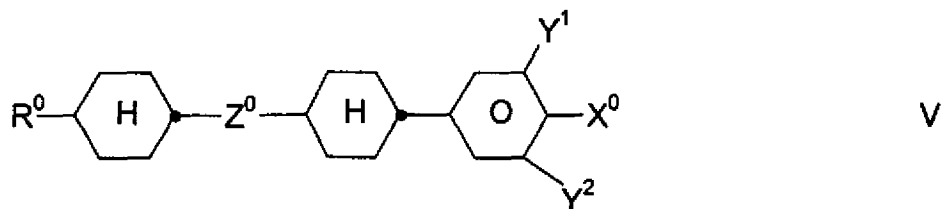
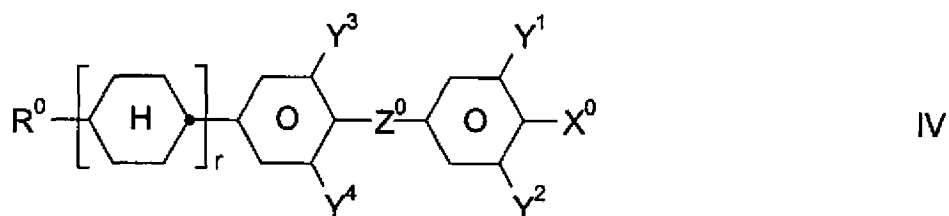
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei homologe Verbindungen der Formel I, wobei jedes Homologe zu maximal 10% in der Mischung enthalten ist.
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis IX:



II



III



worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

$R^a$  n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen

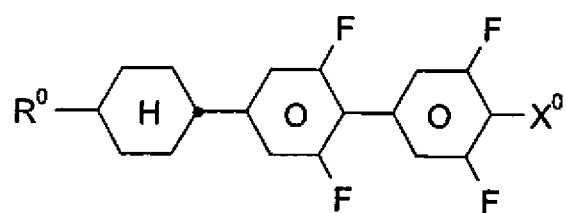
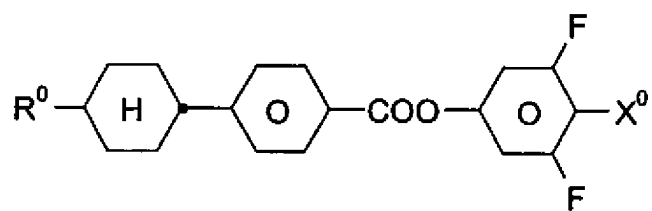
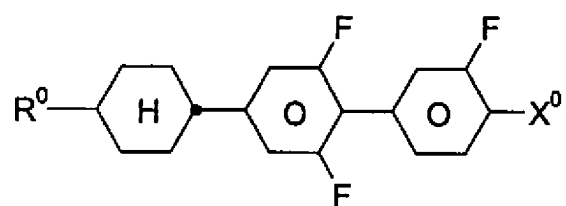
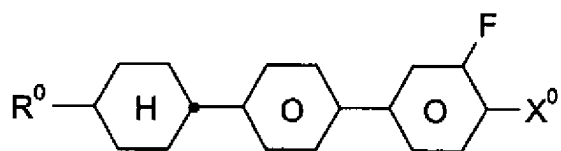
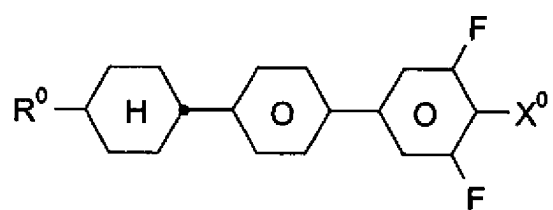
$X^0$  F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 7 C-Atomen,

$Z^0$   $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_4-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CF}_2\text{O}-$ ,  $-\text{OCF}_2-$  oder  $-\text{COO}-$ ,

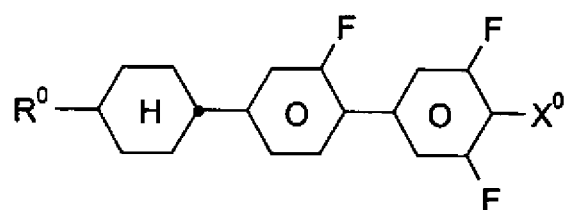
$Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  jeweils unabhängig voneinander H oder F, und

$r$  0 oder 1.

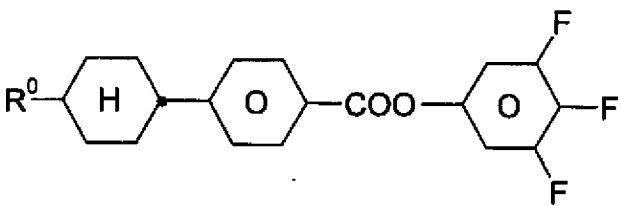
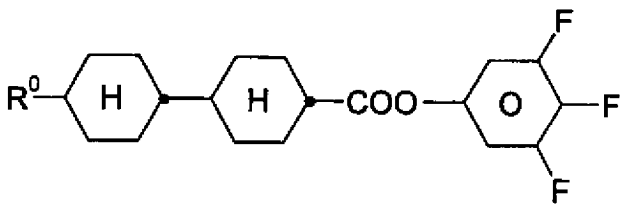
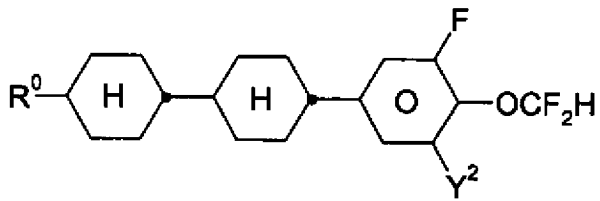
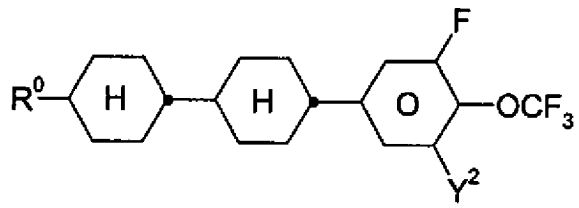
**[0051]** Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



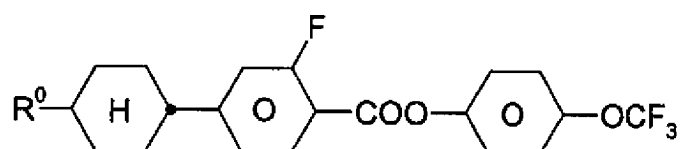
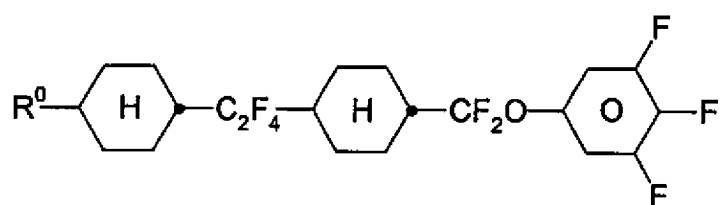
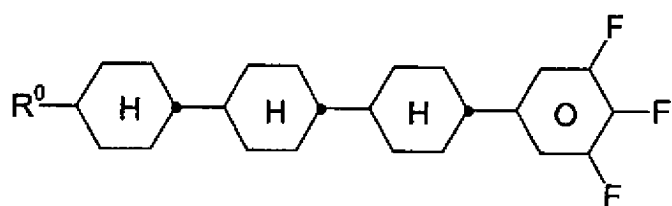
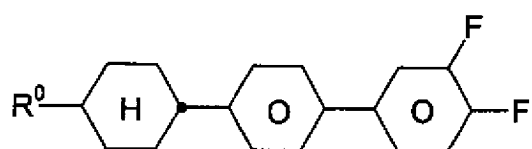
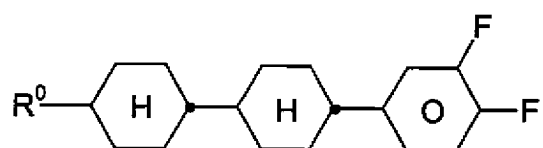
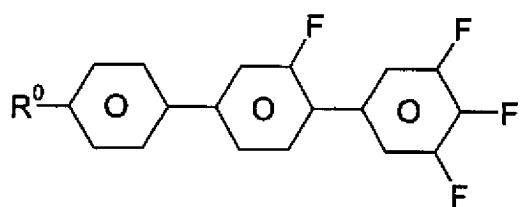
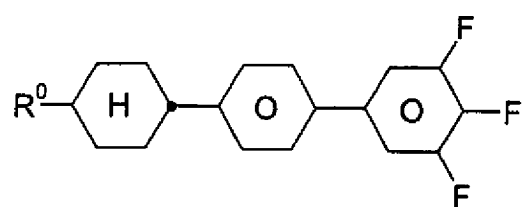
oder



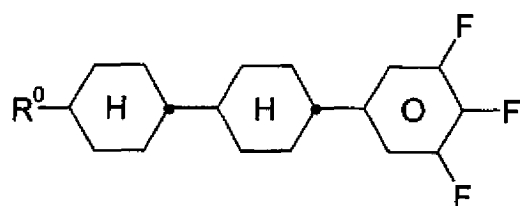
– Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formeln





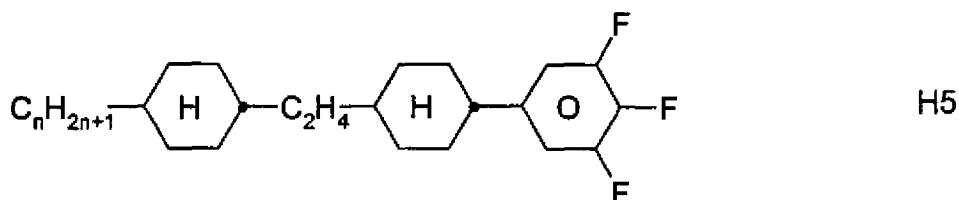
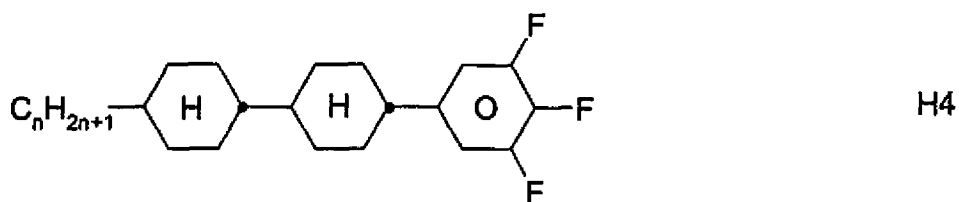
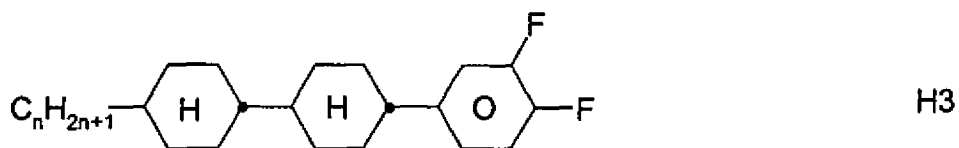
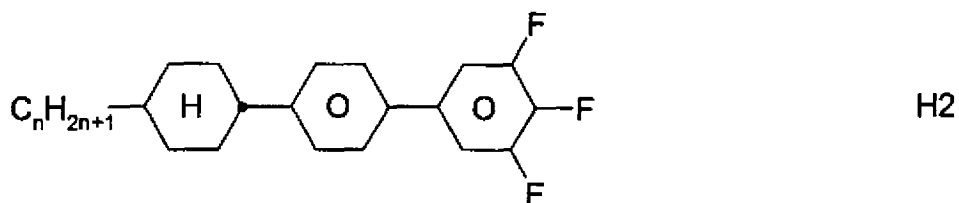
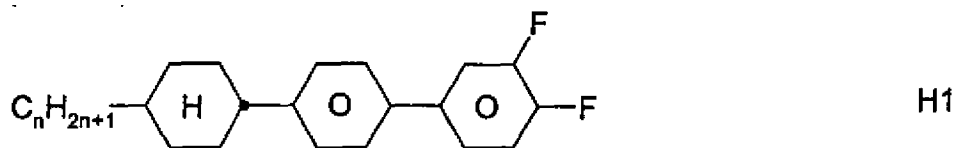


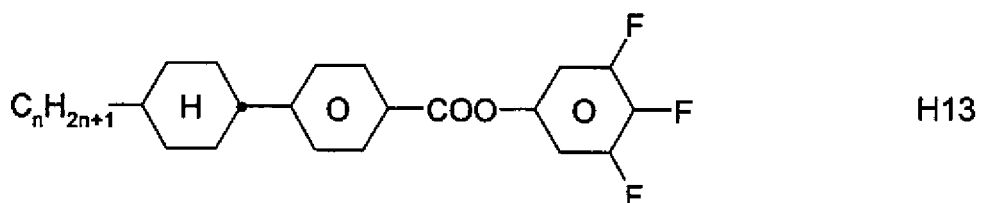
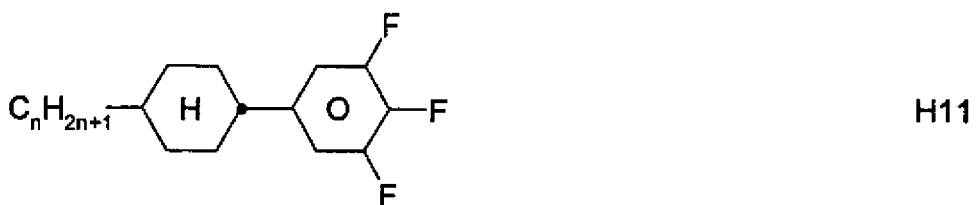
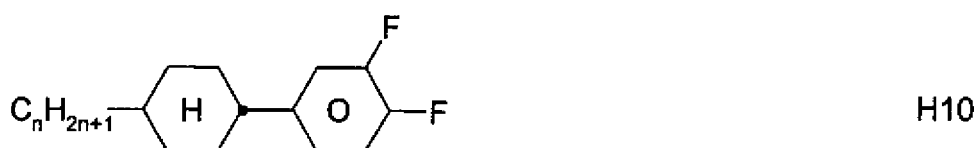
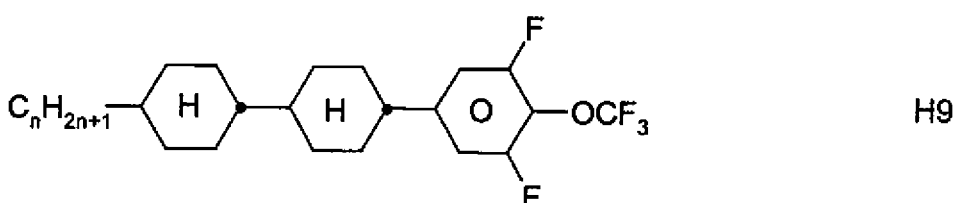
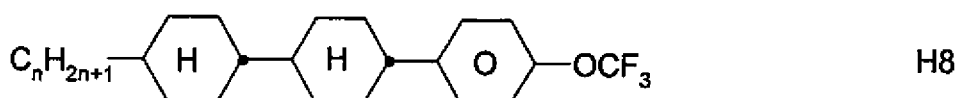
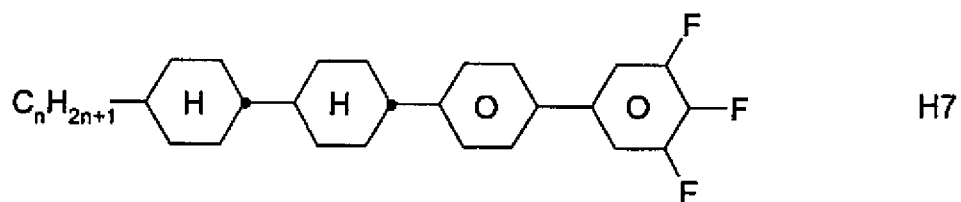
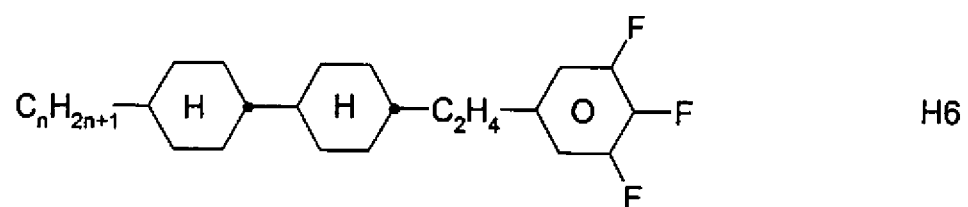
und/oder

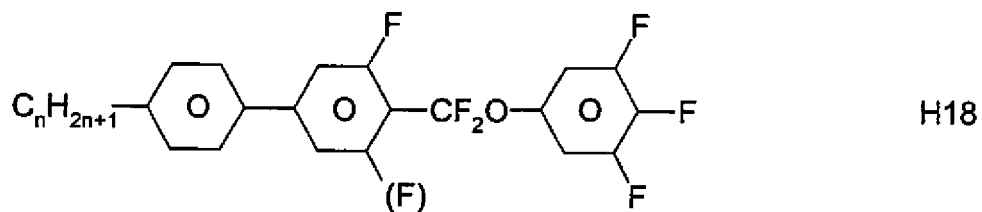
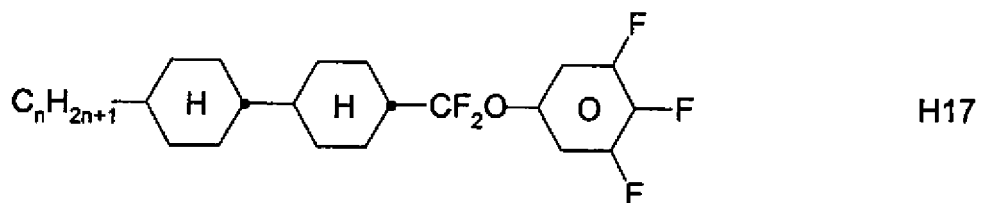
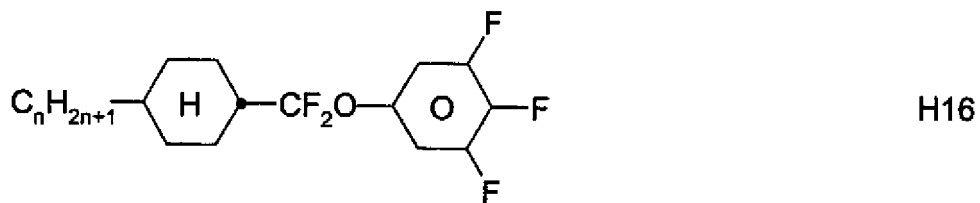
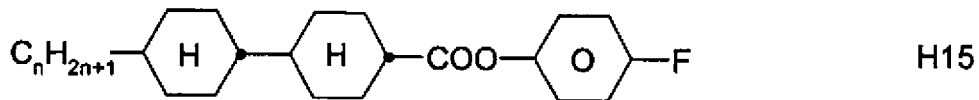
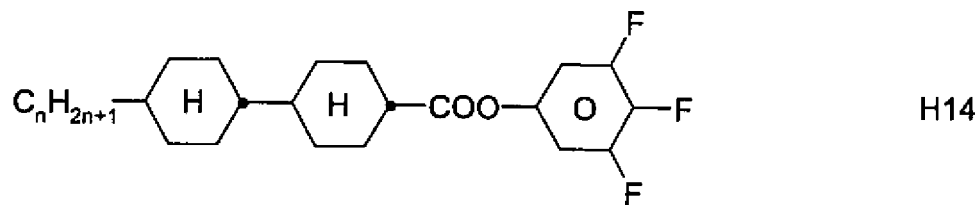


worin  $R^0$  und  $Y^2$  die oben angegebene Bedeutung haben.

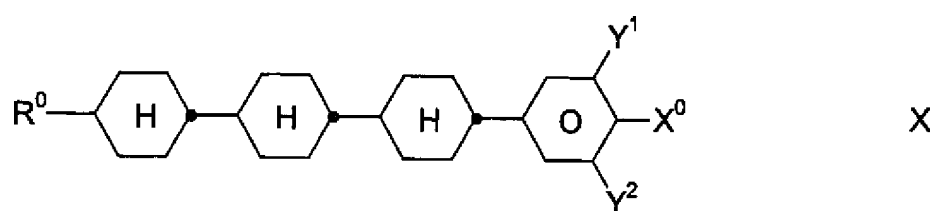
– Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder drei, ferner vier, Homologe der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe H1 bis H16 ( $n = 1-7$ ):

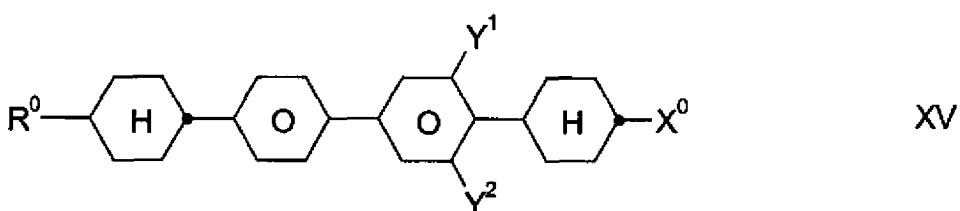
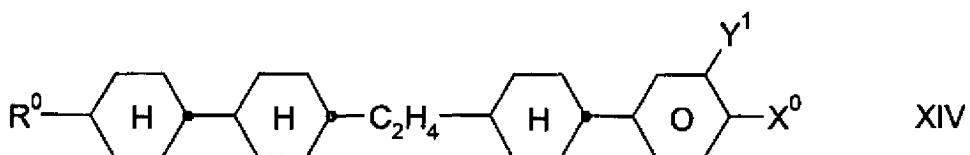
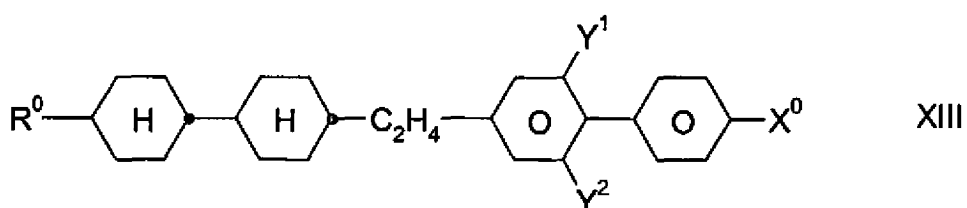
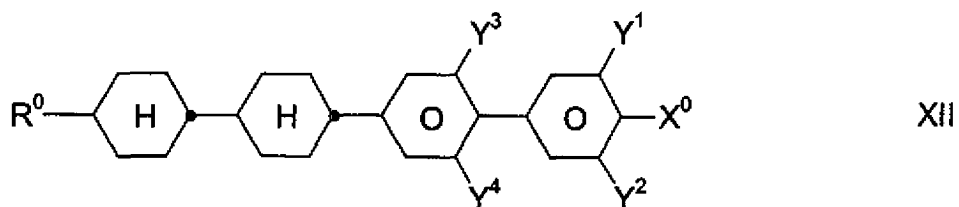
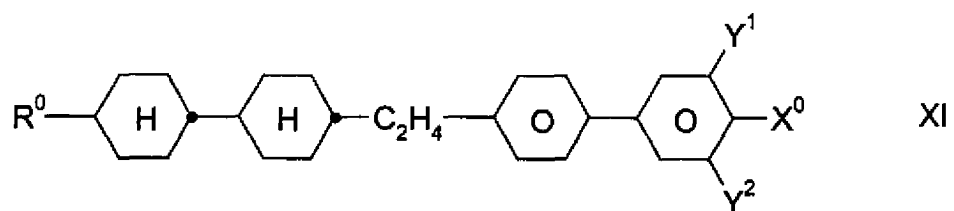






– Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln X bis XV:



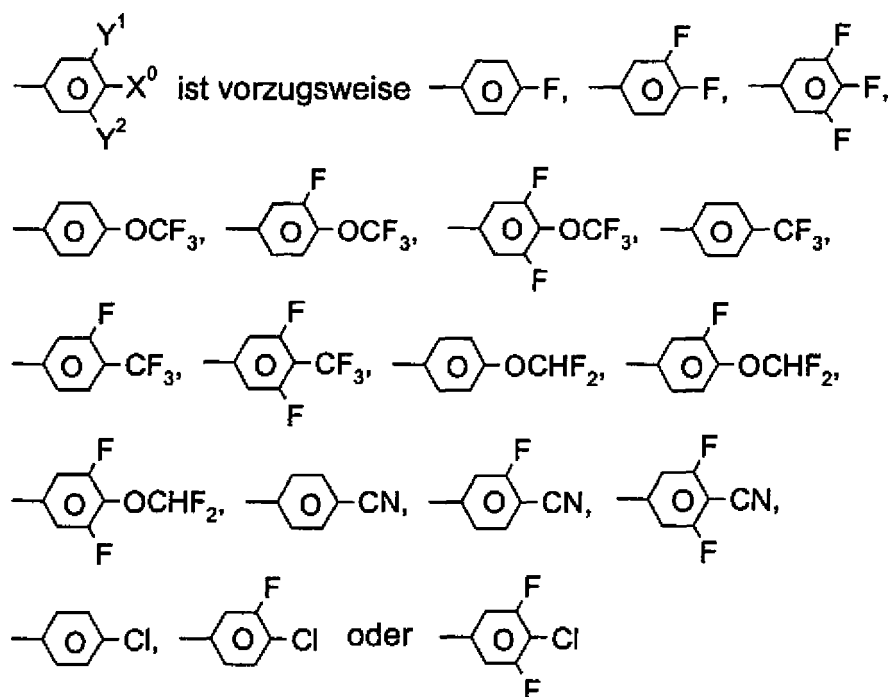


worin  $R^0$ ,  $X^0$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$  und  $Y^4$  jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 7 angegebene Bedeutung haben. Vorzugsweise bedeutet  $X^0$  F, Cl,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ ,  $OCHF_2$ .  $R^0$  bedeutet vorzugsweise Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyl oder Alkenyloxy.

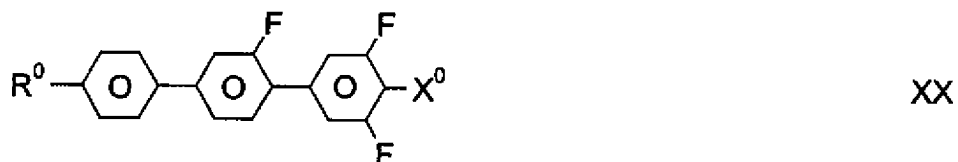
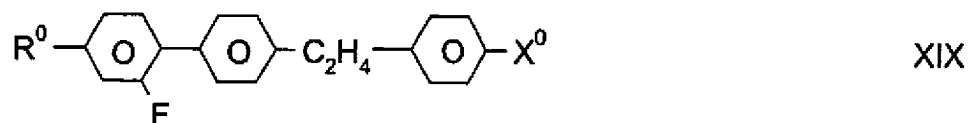
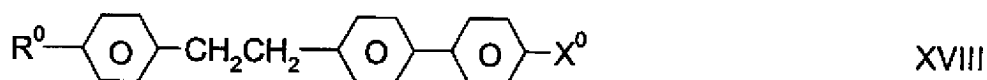
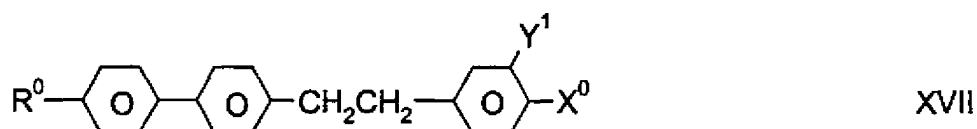
– Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis IX zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%.

– Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 5 bis 50 Gew.-%.

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

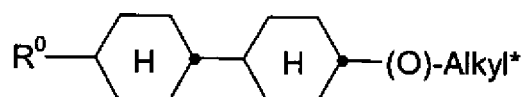


- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII und/oder IX.
- $\text{R}^0$  ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen.
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis XV.
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XVI bis XX:

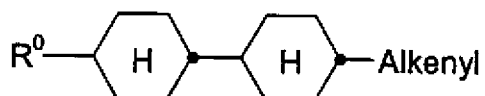


worin  $\text{R}^0$  und  $\text{X}^0$  die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können. Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

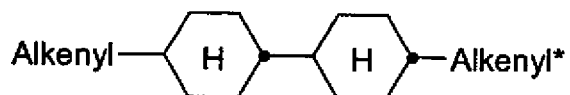
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den Formeln RI bis RXI,



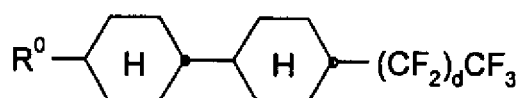
RI



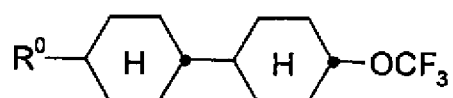
RII



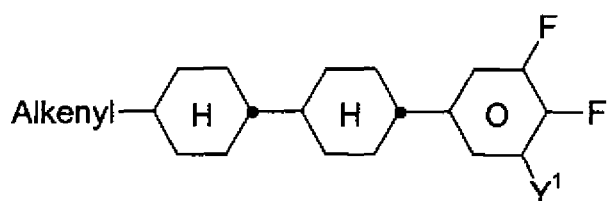
RIII



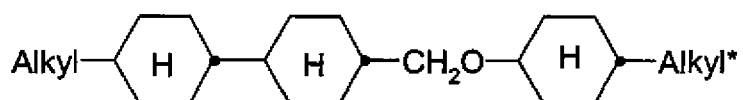
RIV



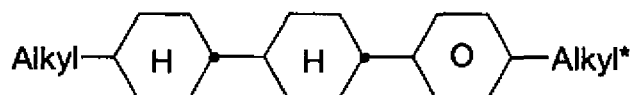
RV



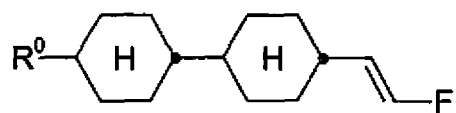
RVI



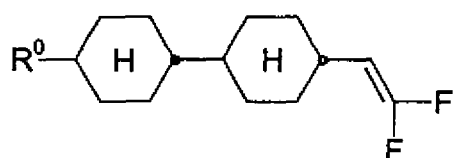
RVII



RVIII



RIX



RX



RXI

worin

$R^0$  n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl, Alkenyloxy oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

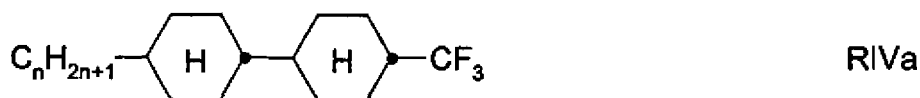
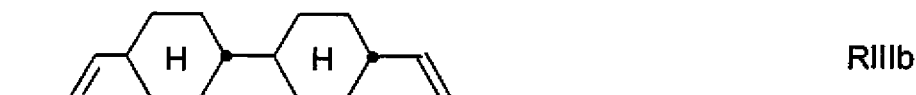
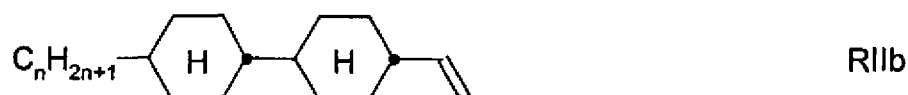
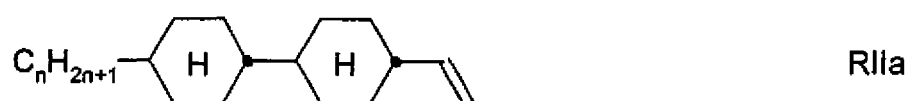
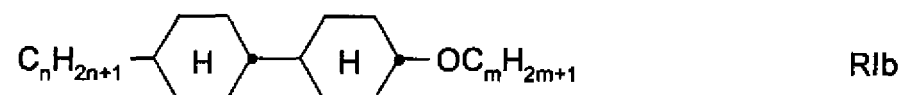
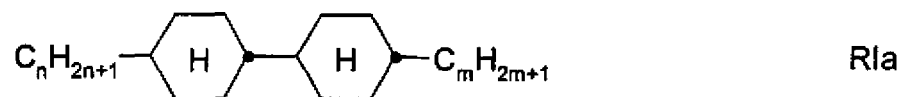
d 0, 1 oder 2,

$Y^1$  H oder F,

Alkyl oder Alkyl\* jeweils unabhängig voneinander ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1–9 C-Atomen,

Alkenyl oder Alkenyl\* jeweils unabhängig voneinander einen geradkettigen oder verzweigten Alkenylrest mit bis zu 9 C-Atomen bedeuten.

– Das Medium enthält vorzugsweise ein oder mehrere Verbindungen der Formeln



worin n und m jeweils eine ganze Zahl von 1–9 bedeuten.

– Das Gewichtsverhältnis I:(II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX) ist vorzugsweise 1:10 bis 10:1.

– Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XV.

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



**[0053]** Der Ausdruck "Alkyl" oder "Alkyl\*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1–9 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2–5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

**[0054]** Der Ausdruck "Alkenyl" oder "Alkenyl\*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

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

**[0056]** Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

**[0057]** Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R<sup>0</sup> und X<sup>0</sup> 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<sub>33</sub> (bend) und k<sub>11</sub> (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

**[0058]** Eine Gruppe -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Z<sup>1</sup> und/oder Z<sup>2</sup> führt im allgemeinen zu höheren Werten von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> ermöglichen z. B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

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

**[0060]** Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XV 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 XV ist.

**[0061]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis IX (vorzugsweise II und/oder III), worin X<sup>0</sup> OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, F, OCH=CF<sub>2</sub>, OCF=CF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CHF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, oder OCF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften.

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

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

**[0064]** Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in

der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z. B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

**[0065]** Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze, wie z. B. Stabilisatoren, Antioxidation, enthalten. Beispielsweise können 0–15% pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

**[0066]** C bedeutet eine kristalline, S eine smektische,  $S_C$  eine smektische C,  $S_B$  eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

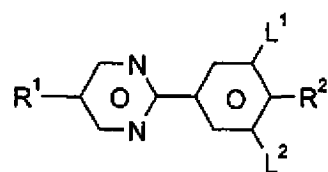
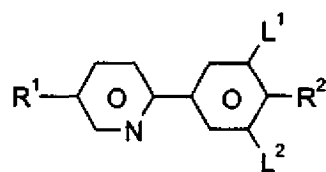
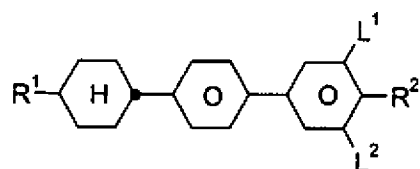
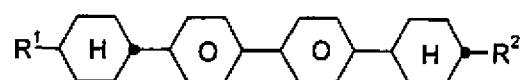
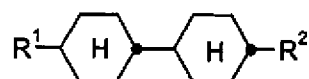
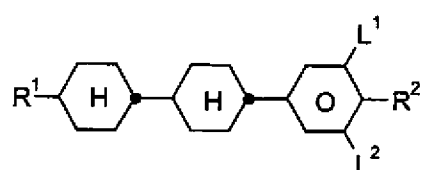
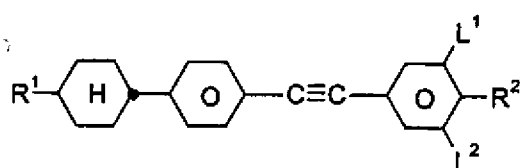
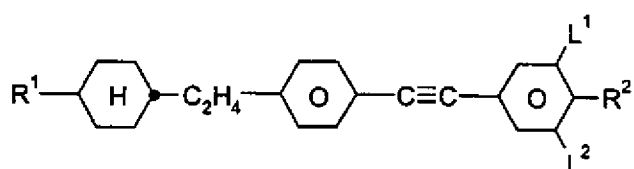
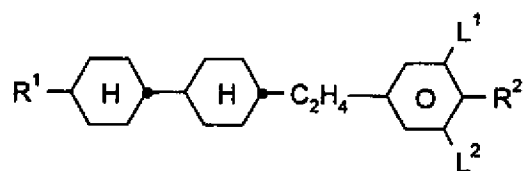
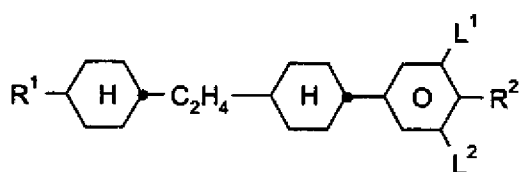
**[0067]**  $V_{10}$  bezeichnet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche).  $t_{on}$  bezeichnet die Einschaltzeit und  $t_{off}$  die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2fachen Wert von  $V_{10}$ .  $\Delta n$  bezeichnet die optische Anisotropie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

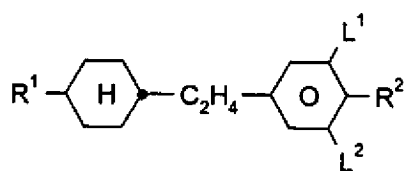
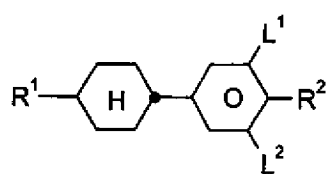
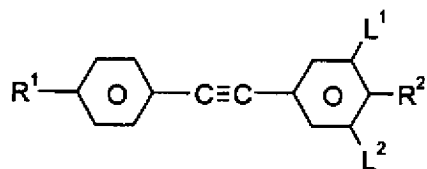
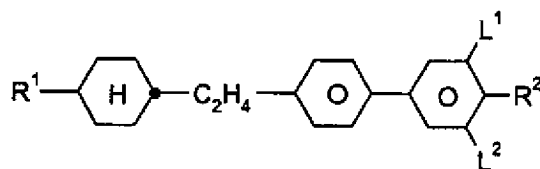
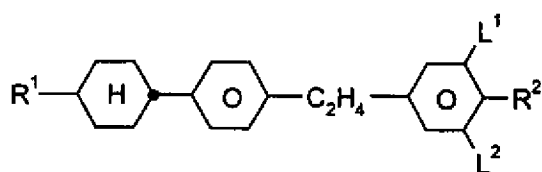
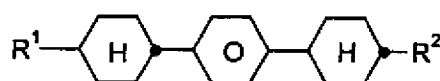
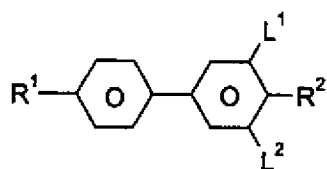
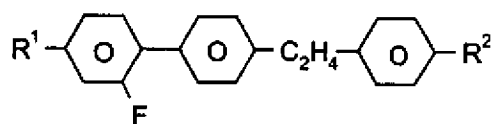
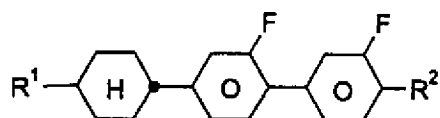
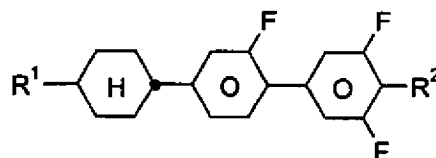
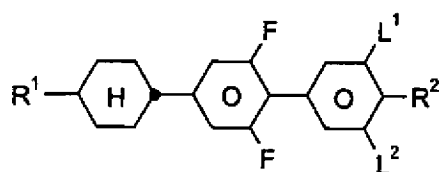
**[0068]** In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. n und m bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 oder 15. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $L^1$  und  $L^2$ :

Code Für $R^1$ , $R^2$ , $L^1$ , $L^2$	$R^1$	$R^2$	$L^1$	$L^2$
nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	H	H
nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
n	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	H
nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	F
nF	$C_nH_{2n+1}$	F	H	H
nOF	$OC_nH_{2n+1}$	F	H	H
nCl	$C_nH_{2n+1}$	Cl	H	H
nF.F	$C_nH_{2n+1}$	F	H	F
nF.F.F	$C_nH_{2n+1}$	F	F	F
nCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	CF <sub>3</sub>	H	H
nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	H	H
nOCF <sub>2</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCHF <sub>2</sub>	H	H
nS	$C_nH_{2n+1}$	NCS	H	H
rVsN	$C_rH_{2r+1}-CH=CH-C_sN_{2s}^-$	CN	H	H
rEsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_2H_{2s}^-$	CN	H	H
nAm	$C_nH_{2n+1}$	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
nOCCF <sub>2</sub> .F.F	$C_nH_{2n+1}$	$OCH_2CF_2H$	F	F

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

Tabelle A:

**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH₂****CCP****CPTP****CEPTP****ECCP****CECP**

**EPCH****PCH****PTP****BECH****EBCH****CPC****B****FET-nF****CGG****CGU****CUP**

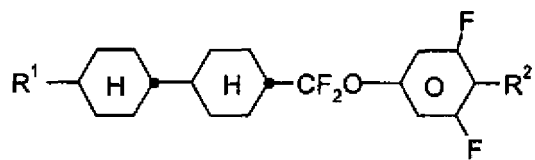
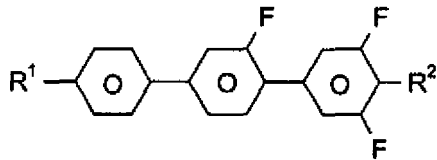
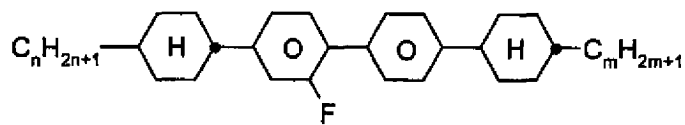
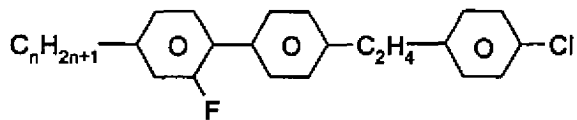
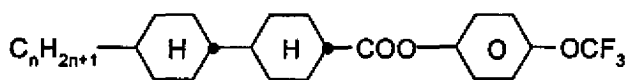
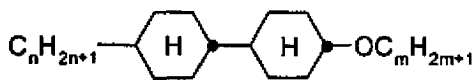
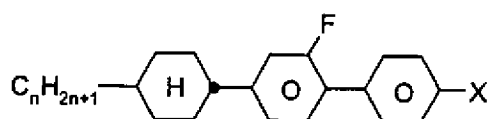
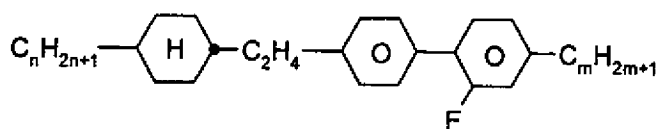
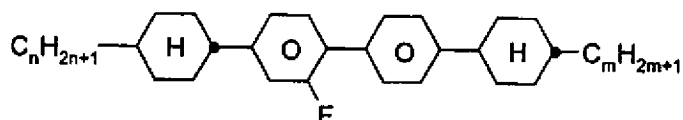
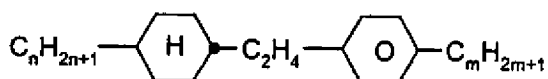
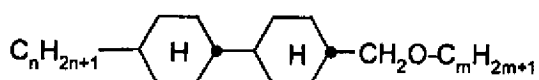
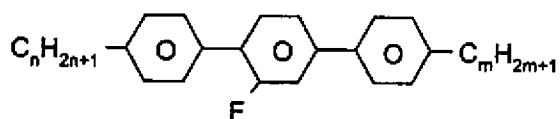
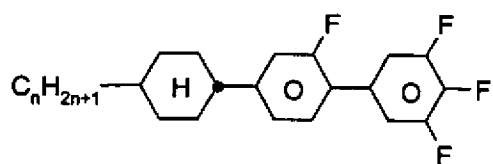
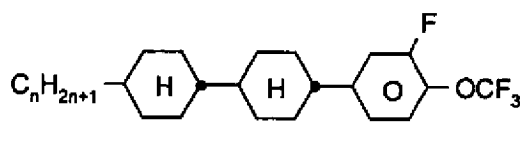
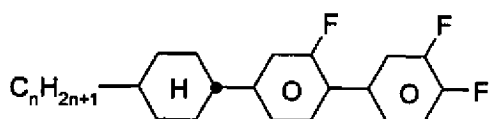
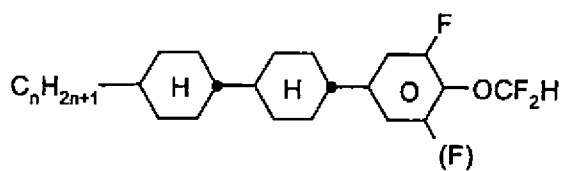
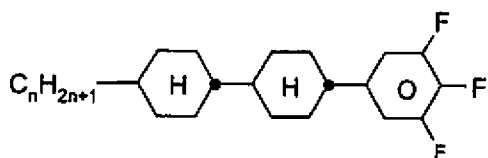
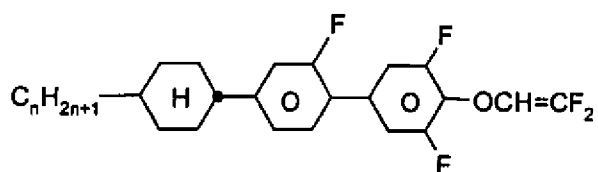
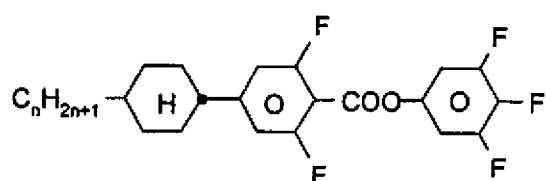
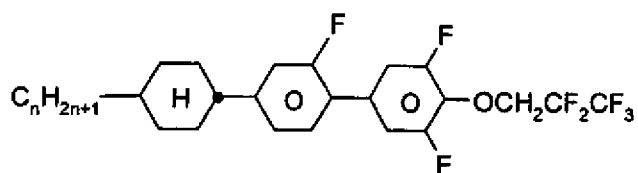
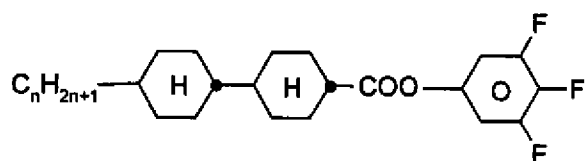
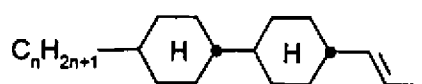
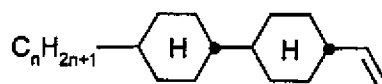
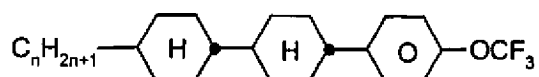
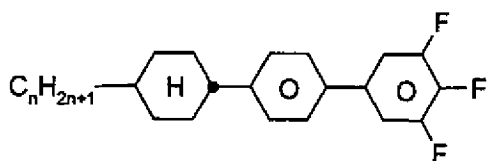
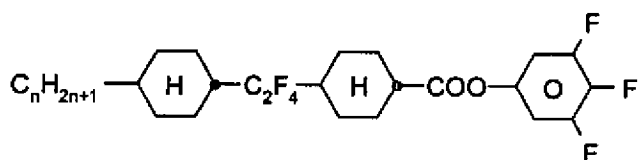
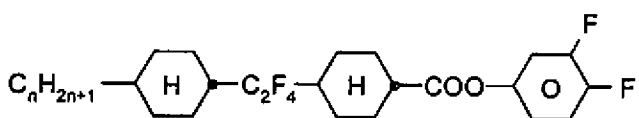
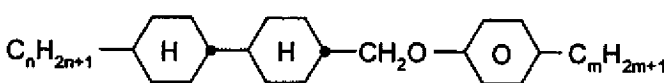
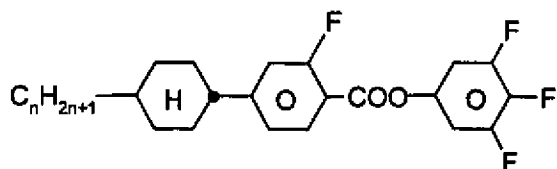
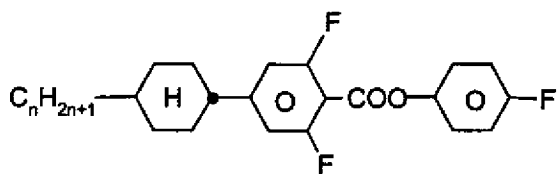
**CCQU****PGU**

Tabelle B:

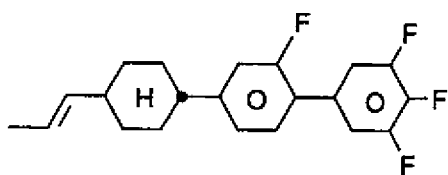
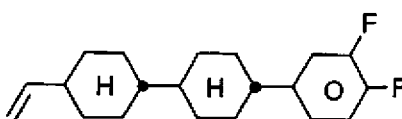
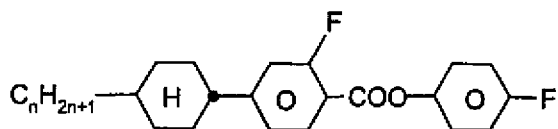
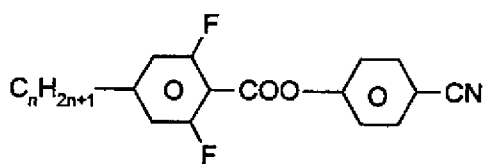
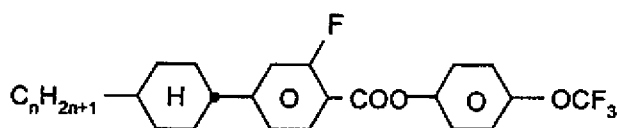
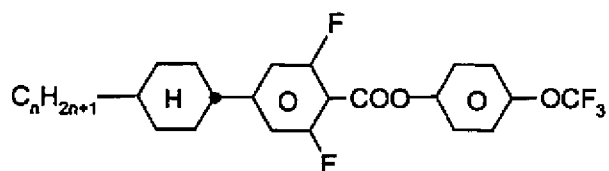
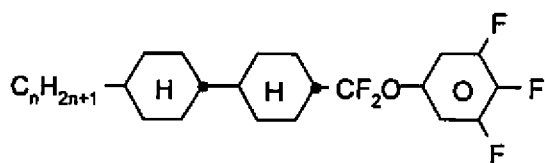
**CBC-nmF****PCH-nOm****FET-nCl****CP-nOCF₃****CCH-nOm**

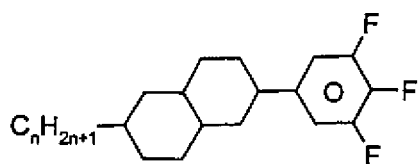
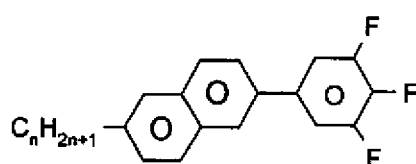
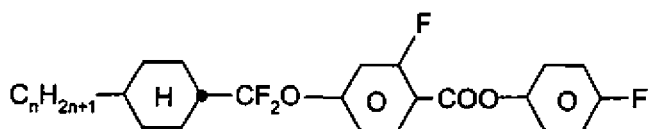
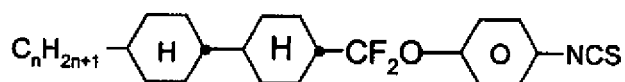
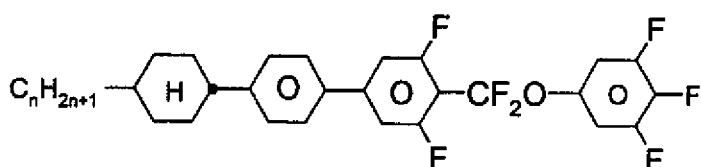
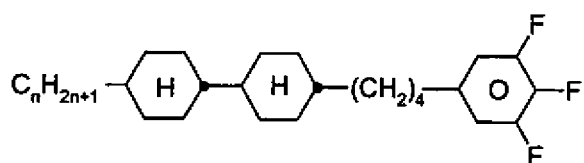
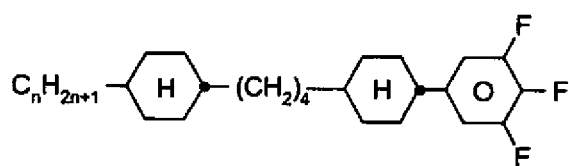
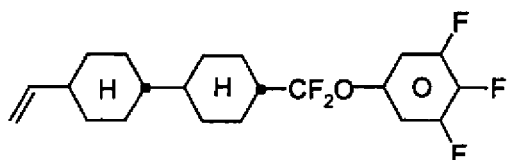
**BCH-n.FX****Inm****CBC-nmF****ECCP-nm****CCH-n1EM****T-nFm****CGU-n-F****CCP-nOCF<sub>3</sub>.F****CGG-n-F**

**CCP-nOCF<sub>2</sub>.F(.F)****CCP-nF.F.F****CGU-n-OXF****CUZU-n-F****CGU-n-O1DT****CCZU-n-F****CC-n-V1****CC-n-V**

**CCP-nOCF<sub>3</sub>****BCH-nF.F.F****CWCZU-n-F****CWCZG-n-F****CCOC-n-m****CGZU-n-F****CUZP-n-F**



**CGU-1V-F****CCG-V-F****CGZP-n-F****UZP-n-N****CGZP-n-OT****CUZP-n-OT****CCQU-n-F**

**Dec-U-n-F****Nap-U-n-F****CQGZP-n-F****CCQP-n-S****CPUQU-n-F****CCEEU-n-F****CEECU-n-F****CCQU-V-F**

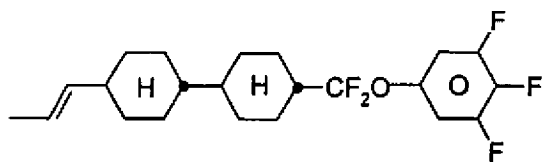
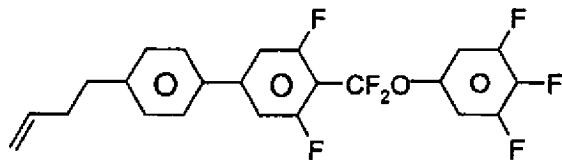
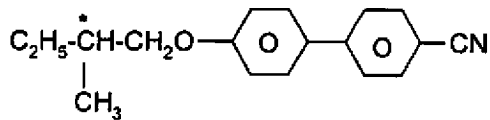
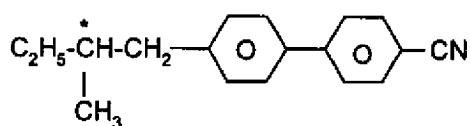
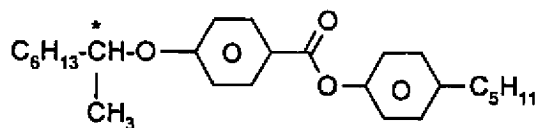
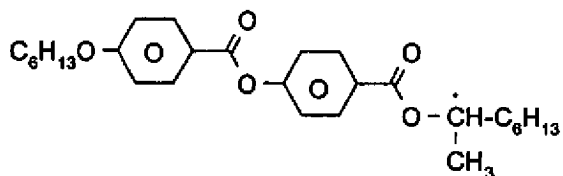
**CCQU-1V-F****PUQU-V2-F**

Tabelle C:

**[0070]** In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden.

**C 15****CB 15****CM 21****R/S-811**

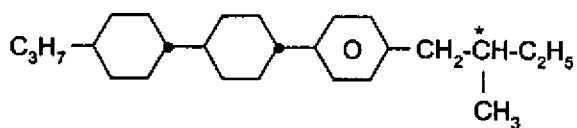
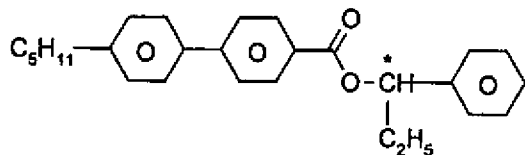
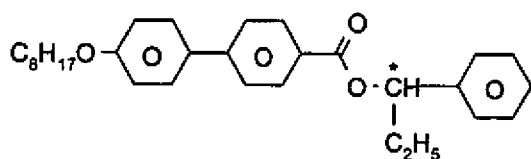
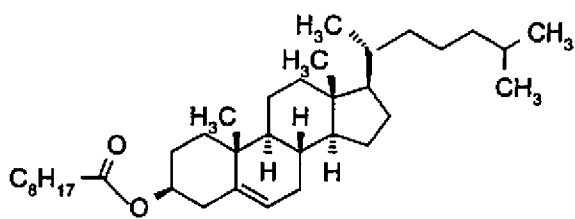
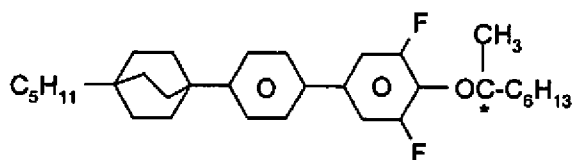
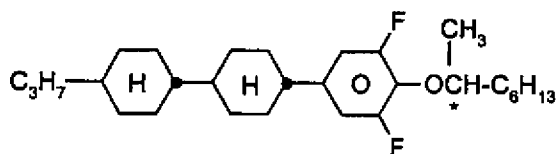
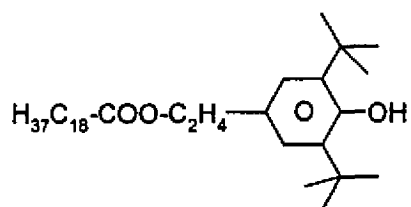
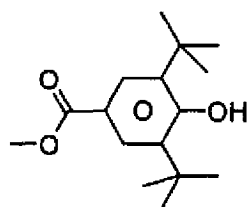
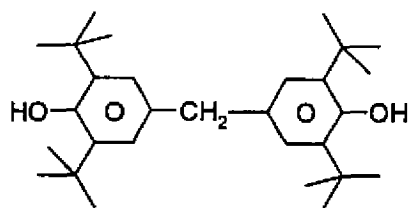
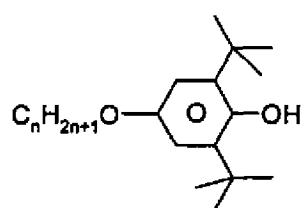
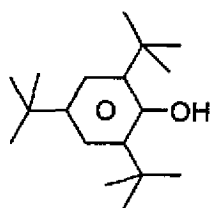
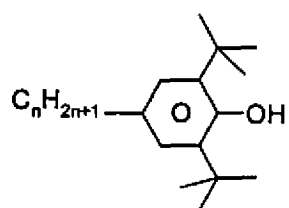
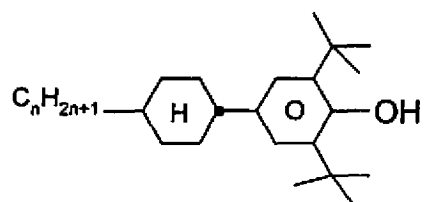
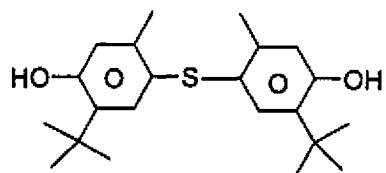
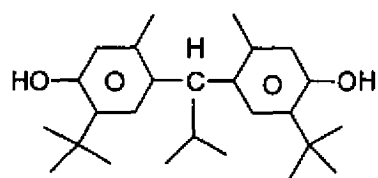
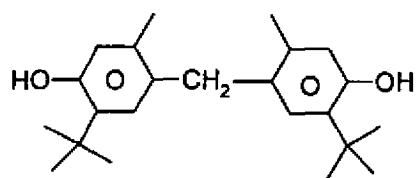
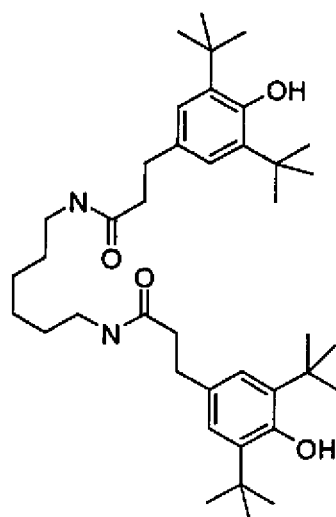
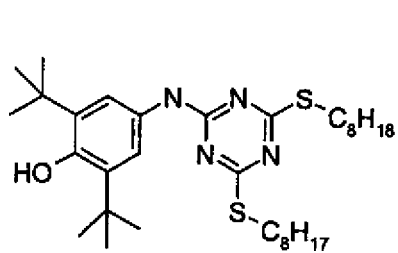
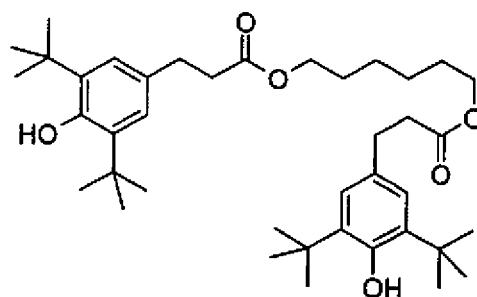
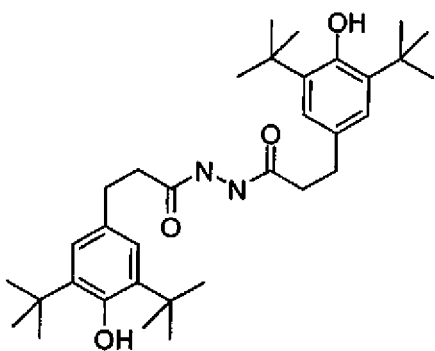
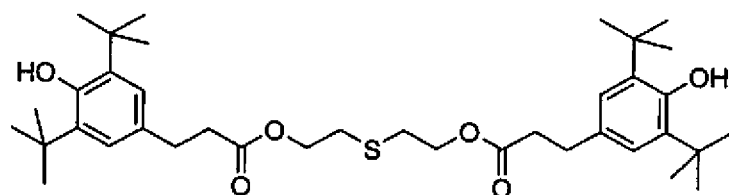
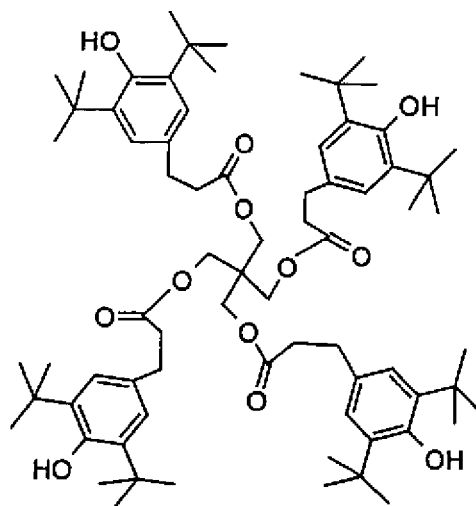
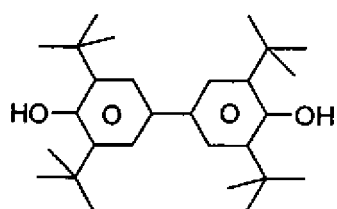
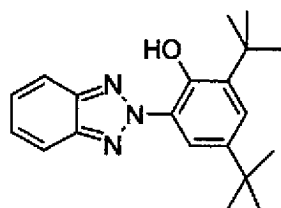
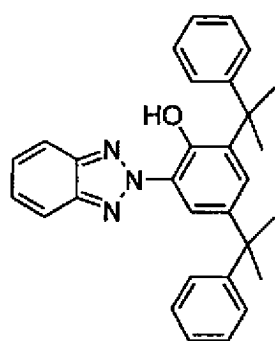
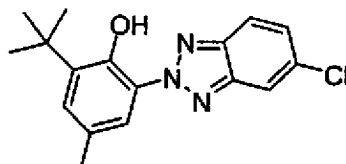
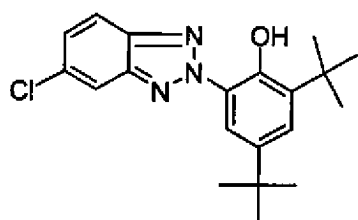
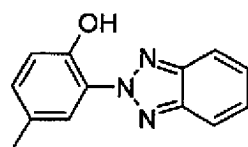
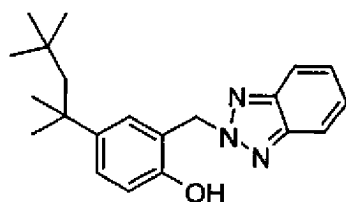
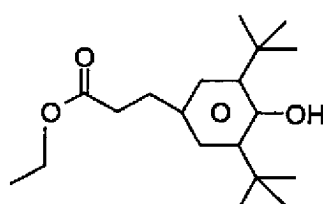
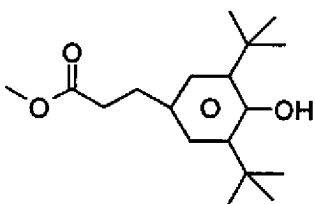
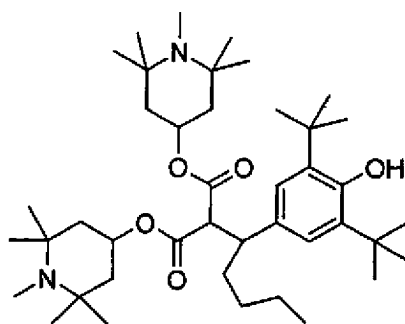
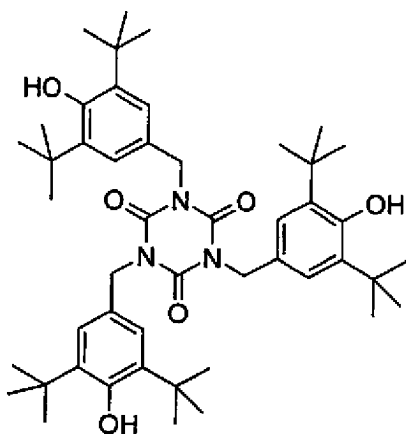
**CM 44****CM 45****CM 47****CN****R/S-4011****R/S-2011**

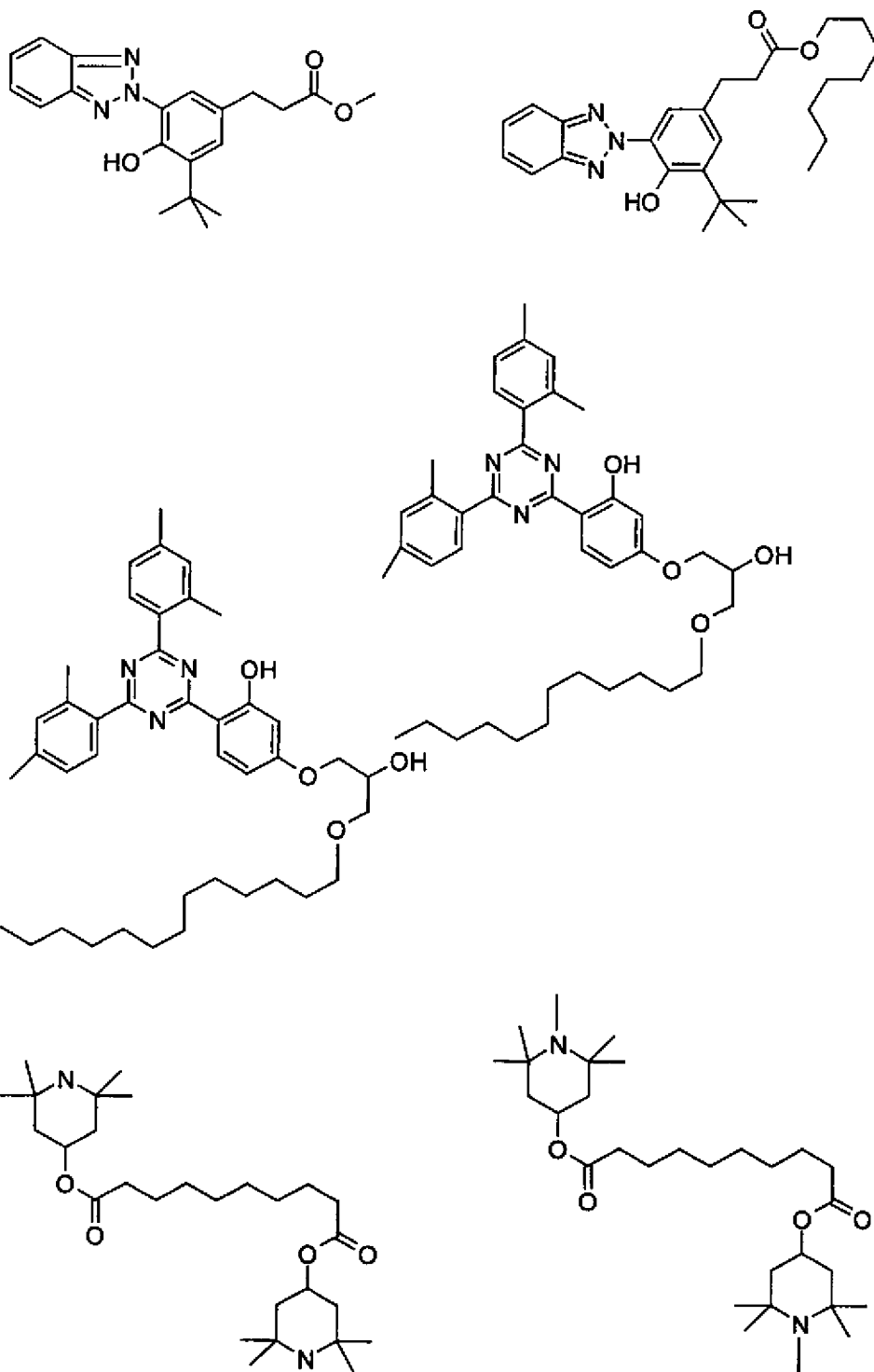
Tabelle D

**[0071]** Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.









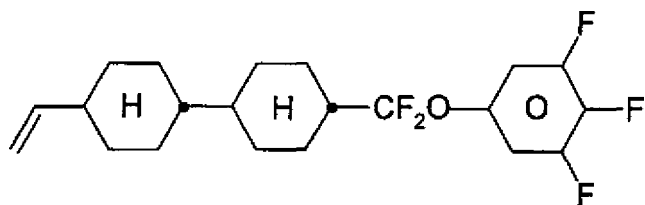
**[0072]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, S = smektische Phase und I = isotrope Phase. Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar.  $\Delta n$  bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C), die Fließviskosität  $\eta_{20}$  (mm<sup>2</sup>/sec) wurde bei 20°C bestimmt. Die Rotationsviskosität  $\gamma_1$  (mPa·s) wurde ebenfalls bei 20°C bestimmt.

**[0073]** "Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Dichlormethan, Diethylether, Methyl-tert. Butylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie. Folgende Abkürzungen werden verwendet:

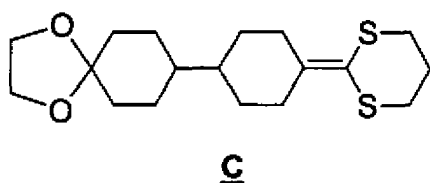
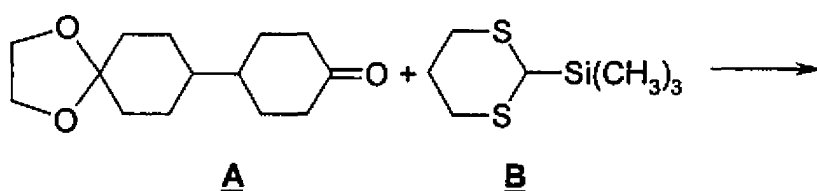


n-BuLi	1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
THF	Tetrahydrofuran
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
LDA	Lithiumdimethylamid

## Beispiel 1

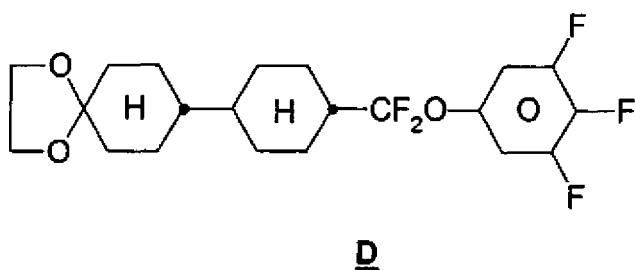


## Schritt 1.1



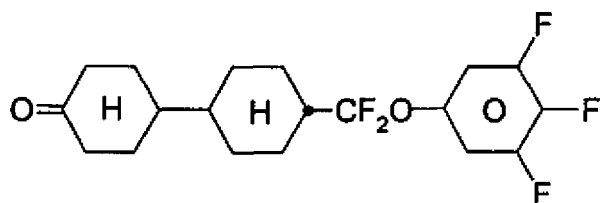
**[0074]** 0,780 mol B werden in 2,51 abs. THF vorgelegt und auf  $-70^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei  $-70^{\circ}\text{C}$  werden 0,780 mol n-BuLi (15%ige Lösung in n-Hexan) zugetropft, 0,5 h bei  $-70^{\circ}\text{C}$  gerührt und langsam auf  $-15^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Nach Zugabe von 0,78 mol A bei  $-70^{\circ}\text{C}$  wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird mit Methyl-tert.butylether und  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird aus n-Heptan umkristallisiert.

## Schritt 1.2



**[0075]** 0,1 mol C werden in 300 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung werden 0,1 mol Trifluormethansulfonsäure zugegeben. Man rührt bei  $5^{\circ}\text{C}$ , läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 2 Stunden. Zu dem Reaktionsgemisch wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  eine Mischung aus 0,15 mol 3,4,5-Trifluorphenol und 0,18 mol Triethylamin in 30 ml Dichlormethan zugetropft und anschließend wird bei  $-70^{\circ}\text{C}$  1 Stunde gerührt. Nach Zugabe von 0,5 mol Triethylamin-trishydrofluorid wird portionsweise ein Gemisch aus 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin in 170 ml Dichlormethan zugegeben. Man rührt 1 Stunde bei  $-70^{\circ}\text{C}$  nach und versetzt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit 300 ml einer 1-molaren NaOH-Lösung. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet.

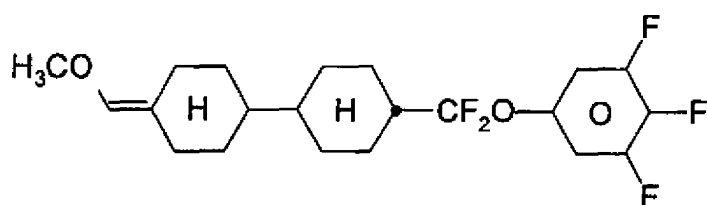
## Schritt 1.3

**E**

**[0076]** 0,083 mol D gelöst in 250 ml abs. Toluol werden mit 200 ml Ameisensäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Ameisensäure wird abgetrennt und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert.

**[0077]**

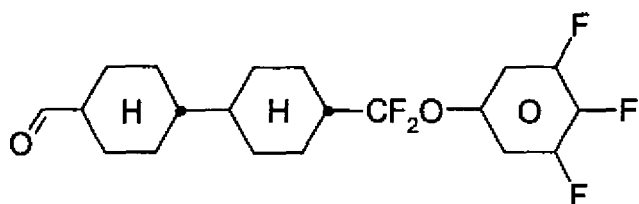
## Schritt 1.4

**E**

**[0078]** In einer inerten Apparatur werden 0,013 mol E und 0,019 mol Methoxy-methyl-triphenyl-phosphonium-chlorid in 300 ml abs. THF vorgelegt und bei  $-5^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe von 0,019 mol Kalium-tert.butylat in 50 ml abs. THF wird 1 Stunde bei  $0^{\circ}\text{C}$  und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und einiger Tropfen verdünnter HCl wird die organische Phase abgetrennt und wie üblich aufgearbeitet.

**[0079]**

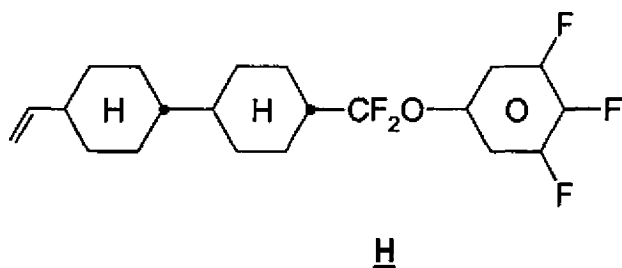
## Schritt 1.5

**G**

**[0080]** 0,083 mol F gelöst in 250 ml abs. Toluol werden mit 200 ml Ameisensäure versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Ameisensäure wird abgetrennt und mit Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wird aus n-Heptan umkristallisiert.

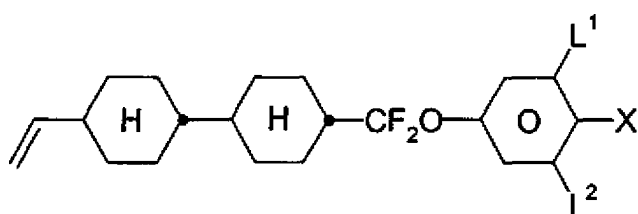
**[0081]**

## Schritt 1.6



**[0082]** 2,82 mmol G und 3,36 mmol Methyl-triphenylphosphoniumbromid werden in 40 ml abs. THF gelöst und auf 2°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 3,36 mmol Kalium-tert.butylat in 20 ml abs. THF zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gelöst. Das Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt und das Filtrat wird zum Rückstand eingeeengt. Das Rohprodukt gelöst in n-Heptan wird über eine Kieseltritte filtriert und das Filtrat wird erneut eingeeengt. Der Rückstand wird aus n-Pentan bei -20°C umkristallisiert.  
K 29 N 88,4 1;  $\Delta n = 0,0761$ ;  $\Delta \epsilon = 8,3$ .

**[0083]** Analog werden die folgenden Verbindungen der Formel



hergestellt:

X	L <sup>1</sup>	L <sup>2</sup>
F	H	H
F	F	H
OCF <sub>3</sub>	H	H
OCF <sub>3</sub>	F	H
OCF <sub>3</sub>	F	F
OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H
OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	F	H
OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	F	F
Cl	H	H
Cl	F	H
Cl	F	F
CN	H	H
CN	F	H
CN	F	F
SF <sub>5</sub>	H	H
SF <sub>5</sub>	F	H
SF <sub>5</sub>	F	F
NCS	H	H
NCS	F	H
NCS	F	F

OCHF <sub>2</sub>	H	H
OCHF <sub>2</sub>	F	H
OCHF <sub>2</sub>	F	F
CF <sub>3</sub>	H	H
CF <sub>3</sub>	F	H
CF <sub>3</sub>	F	F
OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H
OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	F	H
OCF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	F	F
OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H
OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	F	H
OC <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	F	F
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	H	H
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	F	H
C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	F	F

## Mischungsbeispiele

## Beispiel M1

BCH-3F.F	10,80%	Klärpunkt [°C]:	90,3
BCH-5F.F	9,00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0945
ECCP-30CF <sub>3</sub>	4,50%	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	5,6
ECCP-50CF <sub>3</sub>	4,50%		
CBC-33F	1,80%		
CBC-53F	1,80%		
CBC-55F	1,80%		
PCH-6F	7,20%		
PCH-7F	5,40%		
CCP-20CF <sub>3</sub>	7,20%		
CCP-30CF <sub>3</sub>	10,80%		
CCP-40CF <sub>3</sub>	6,30%		
CCP-50CF <sub>3</sub>	9,90%		
PCH-5F	9,00%		
CCQU-V-F	10,00%		

## Beispiel M2

CCP-2F.F.F	12,00%	Klärpunkt [°C]:	76
CCP-3F.F.F	10,00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0916
CCP-5F.F.F	1,00%	$V_{10,0,20}$ :	1,23
CCP-20CF <sub>3</sub>	8,00%	$\gamma_1$ :	152
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,00%		
CCP-40CF <sub>3</sub>	7,00%		
CCP-50CF <sub>3</sub>	7,00%		

CGU-2-F	12,00%
CGU-3-F	10,00%
CGU-5-F	10,00%
CCQU-V-F	15,00%

## Beispiel M3

CCP-2F.F.F	12,00%	Klärpunkt [°C]:	75,7
CCP-3F.F.F	10,00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0928
CCP-5F.F.F	6,00%	$V_{10,0,20}$ :	1,18
CCP-20CF <sub>2</sub> .F.F	1,00%	$\gamma_1$ :	146
CCP-20CF <sub>3</sub>	8,00%		
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,00%		
CCP-40CF <sub>3</sub>	7,00%		
CGU-2-F	12,00%		
CGU-3-F	10,00%		
CWCQU-2-F	5,50%		
PGU-2-F	5,50%		
CCQU-V-F	15,00%		

## Beispiel M4

CCP-2F.F.F	12,00%	Klärpunkt [°C]:	75
CCP-3F.F.F	10,00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0932
CCP-20CF <sub>3</sub>	8,00%	$V_{10,0,20}$ :	1,17
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,00%	$\gamma_1$ :	139
CCP-40CF <sub>3</sub>	7,00%		
CCP-50CF <sub>3</sub>	4,00%		
CGU-2-F	12,00%		
CGU-3-F	4,00%		
CCQU-2-F	12,00%		
PGU-2-F	8,00%		
CCQU-V-F	15,00%		

## Beispiel M5

CCP-2F.F.F	12,00%	Klärpunkt [°C]:	76
CCP-3F.F.F	2,50%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0930
CCP-20CF <sub>3</sub>	8,00%	$V_{10,0,20}$ :	1,20
CCP-30CF <sub>3</sub>	8,00%	$\gamma_1$ :	137
CCP-40CF <sub>3</sub>	7,00%		
CCP-50CF <sub>3</sub>	3,00%		
CGU-2-F	12,00%		
CGU-3-F	10,00%		
CCP-2F.F	9,00%		
CCP-3F.F	6,00%		

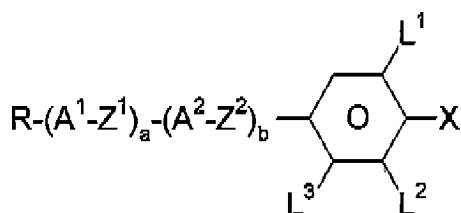
PGU-2-F	6,50%
CCGU-3-F	1,00%
CCQU-V-F	15,00%

## Beispiel M6

BCH-3F.F	10,80%	Klärpunkt [°C]:	81,7
BCH-5F.F	9,00%	$\Delta n$ [589 nm, 20°C]:	0,0996
ECCP-30CF <sub>3</sub>	4,50%	$\Delta \epsilon$ [1 kHz, 20°C]:	6,5
ECCP-50CF <sub>3</sub>	4,50%	d· $\Delta n$ [nm]:	0,5
CBC-33F	1,80%	Verdrillung:	90
CBC-53F	1,80%		
CBC-55F	1,80%		
PCH-6F	7,20%		
PCH-7F	5,40%		
CCP-20CF <sub>3</sub>	7,20%		
CCP-30CF <sub>3</sub>	10,80%		
CCP-40CF <sub>3</sub>	6,30%		
CCP-50CF <sub>3</sub>	9,90%		
PCH-5F	9,00%		
PUQU-V2-F	10,00%		

## Patentansprüche

1. Flüssigkristalline Verbindungen der Formel I,



worin

R Vinyl, CH<sub>3</sub>CH=CH, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,

A¹ und A² jeweils unabhängig voneinander

a) einen 1,4-Cyclohexylen- oder 1,4-Cyclohexylenrest,

b) einen 1,4-Phenylene- oder 1,4-Phenylene- rest,

wobei die Reste a) und b) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,

X F,

Z¹ und Z² jeweils unabhängig voneinander -CF<sub>2</sub>O- oder eine Einfachbindung mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Brücken Z¹ und Z² -CF<sub>2</sub>O- bedeutet,

a 0, 1 oder 2,

b 0, 1 oder 2, wobei a + b 1 oder 2 ist, und

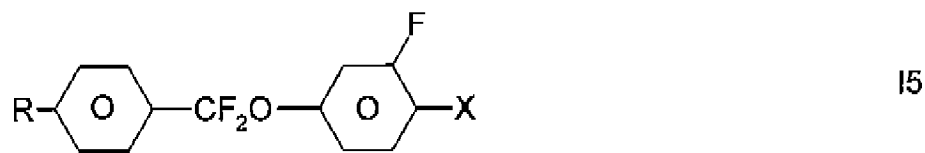
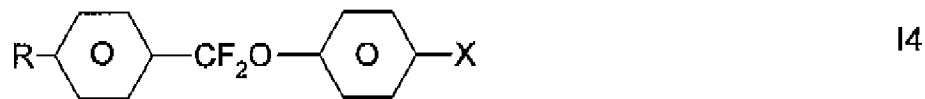
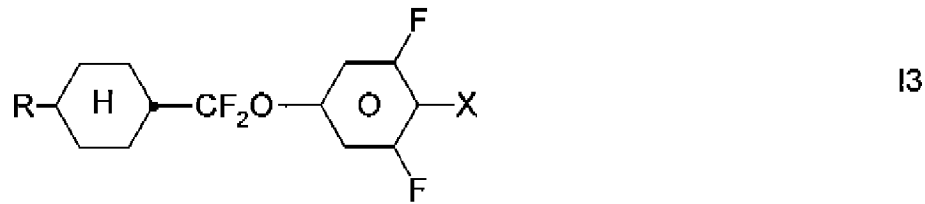
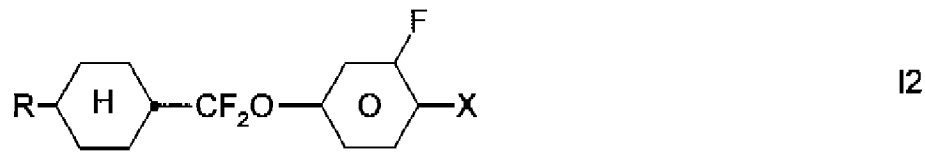
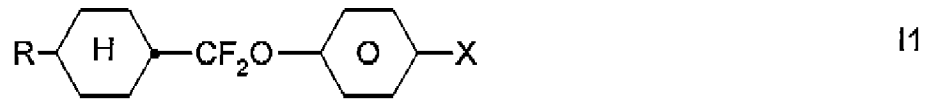
L¹, L² und L³ jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeutet.

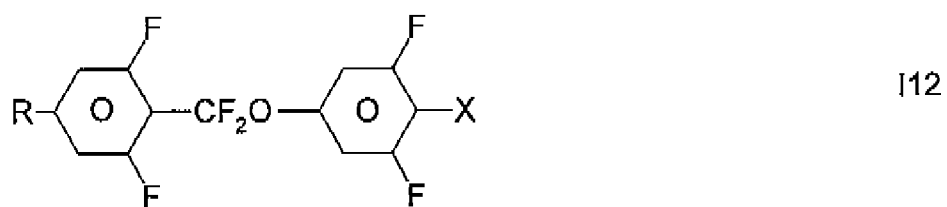
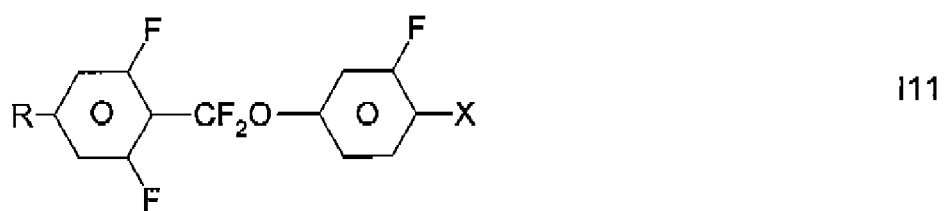
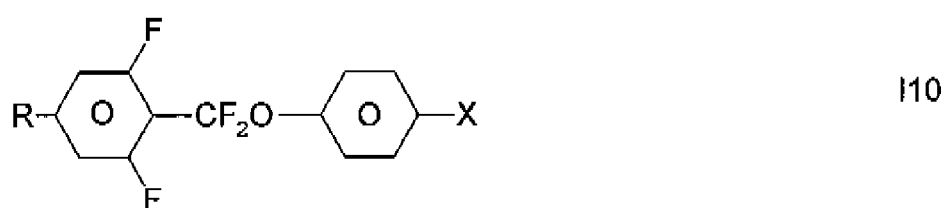
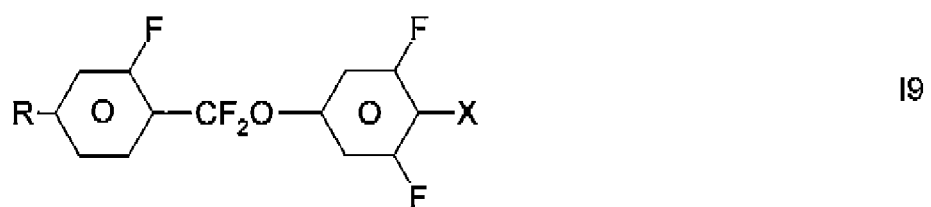
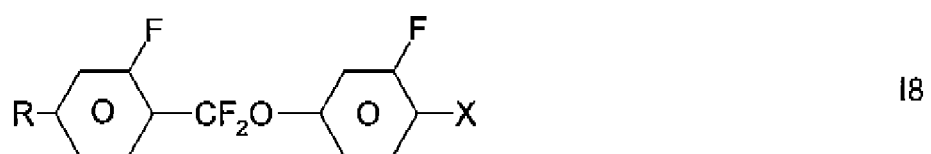
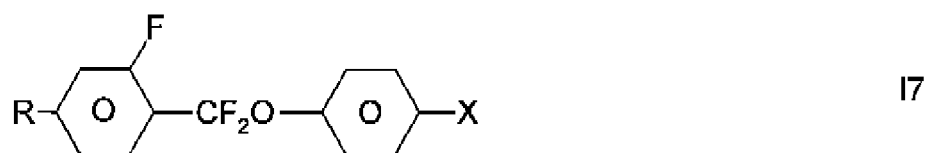
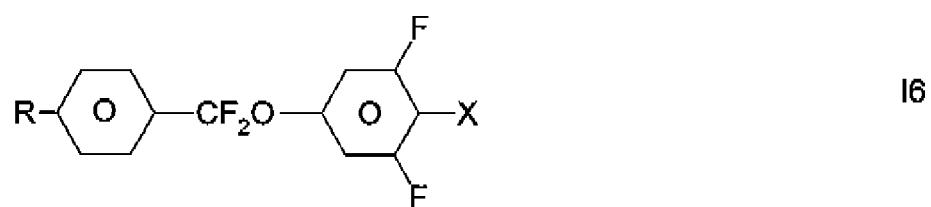
2. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass L¹ Fluor bedeutet.

3. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass L² Fluor bedeutet

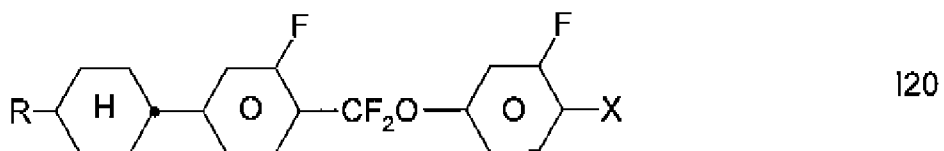
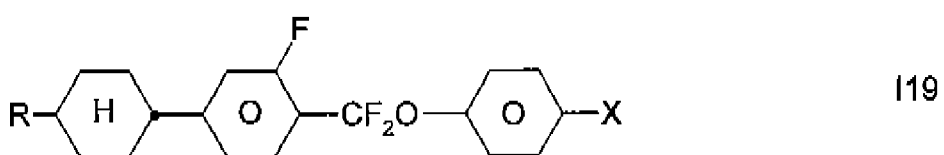
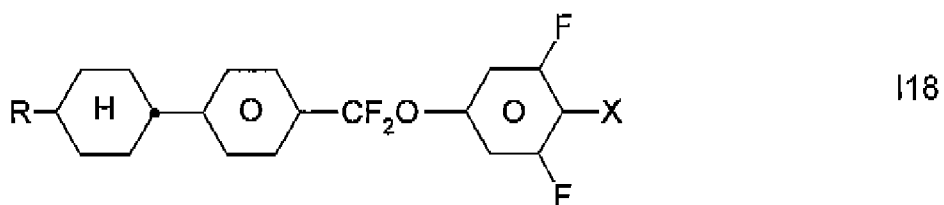
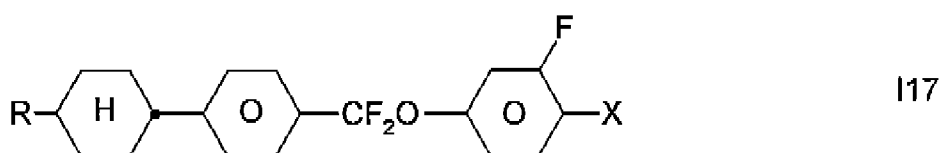
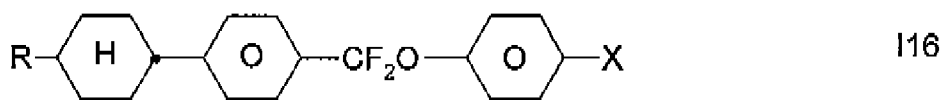
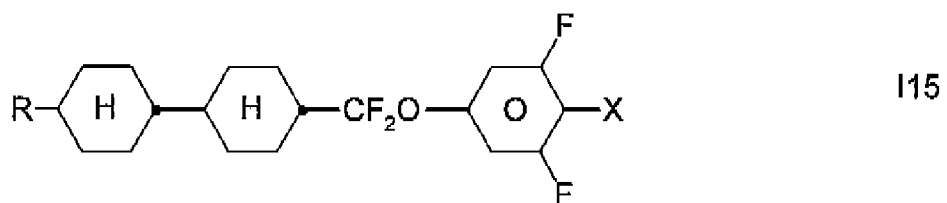
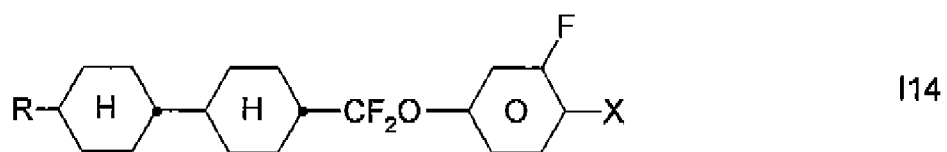
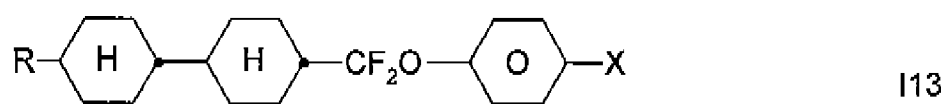
4. Flüssigkristalline Verbindungen nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass L³ Fluor bedeutet.

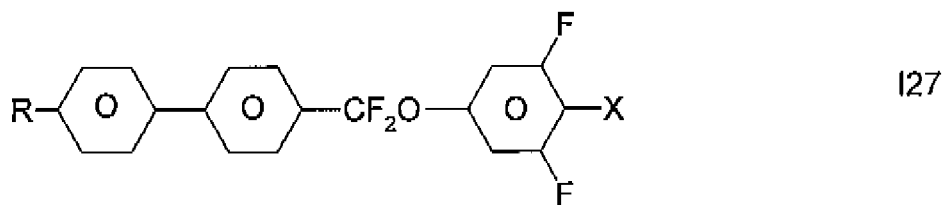
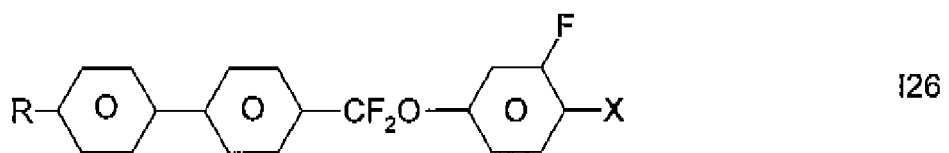
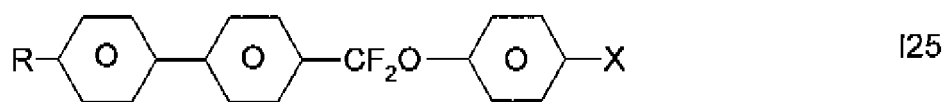
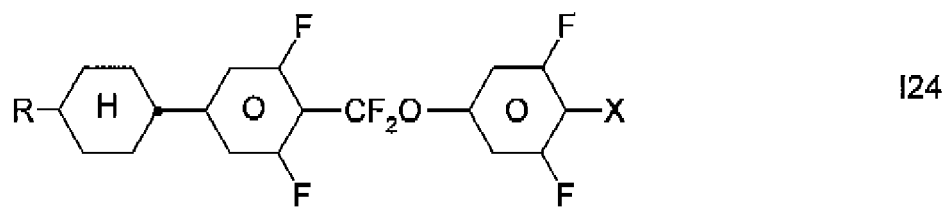
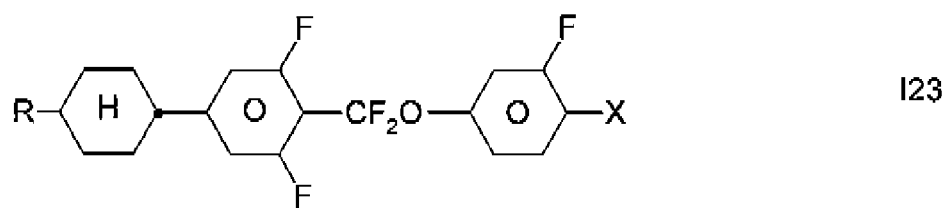
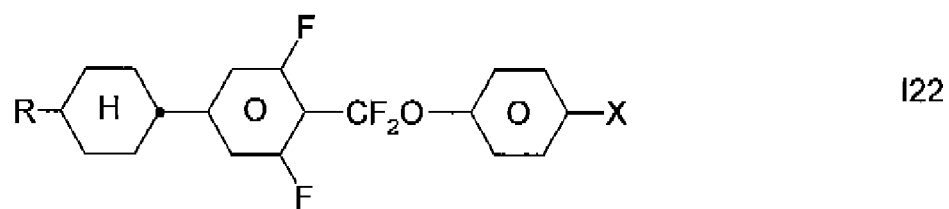
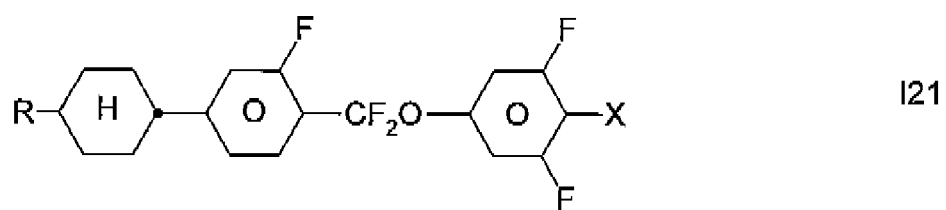
## 5. Flüssigkristalline Verbindungen der Formeln I1 bis I36,

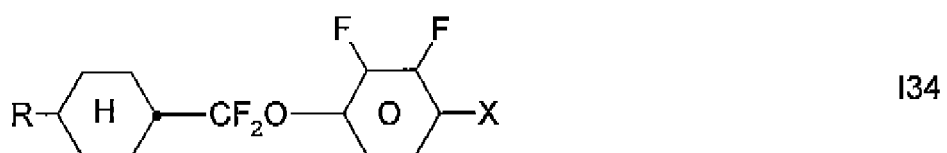
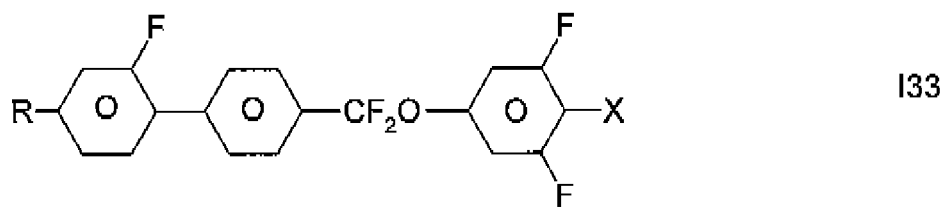
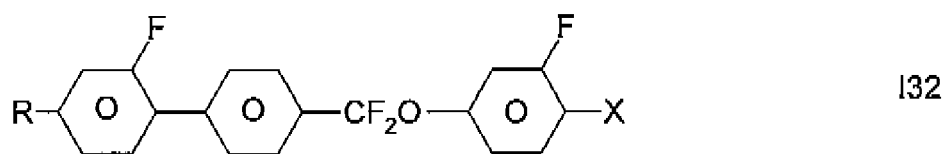
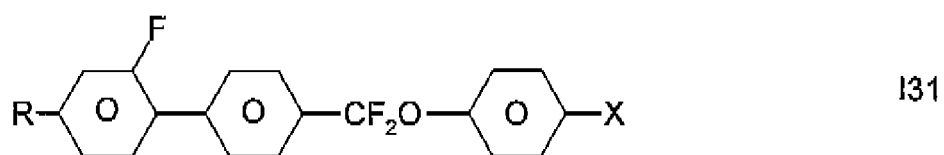
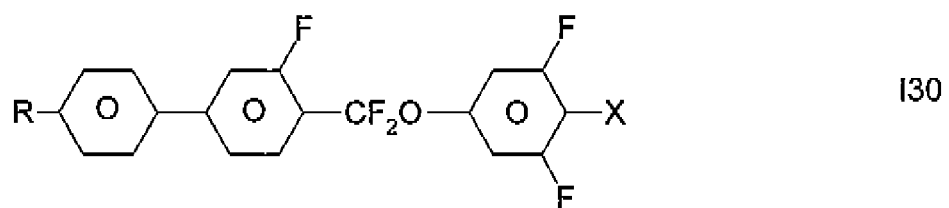
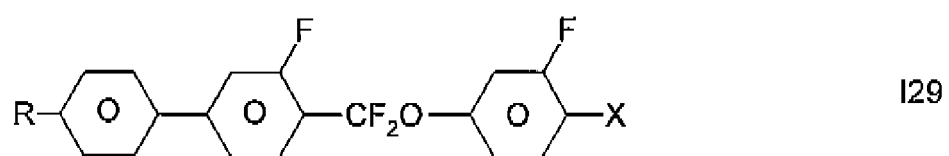
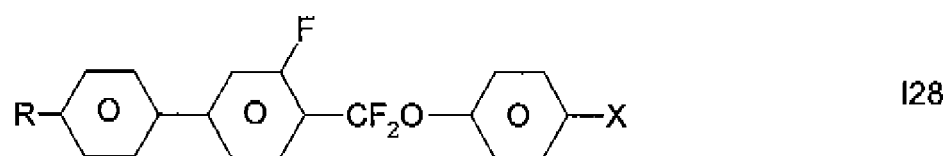


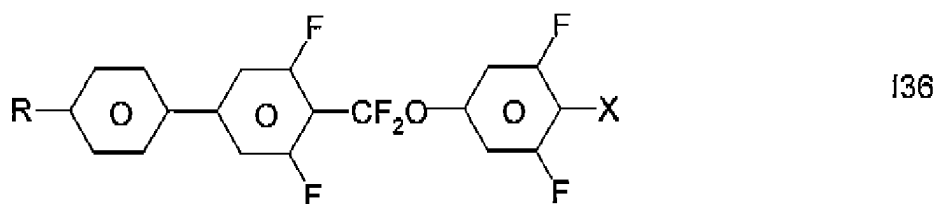
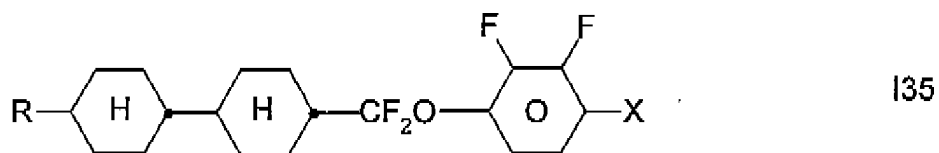












worin

R und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

6. Flüssigkristallines Medium enthaltend mindestens zwei mesogene Verbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mindestens eine Verbindung der Formel 1 nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.

7. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 6 für elektrooptische Zwecke.

8. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach Anspruch 6 in einer elektrooptischen Flüssigkristallanzeige.

Es folgen keine Zeichnungen