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

(51) Internationale Patentklassifikation [5] :
C09K 19/30, C02F 1/137

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 91/02779**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. März 1991 (07.03.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/01359

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1990 (18.08.90)

(30) Prioritätsdaten:
89115781.0 26. August 1989 (26.08.89) EP
(34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: AT usw.
P 39 29 958.9 8. September 1989 (08.09.89) DE

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

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : COATES, David [GB/GB]; 87 Sopwith Crescent, Merley, Wimborne, Dorset BH21 3SW (GB). GREENFIELD, Simon [GB/GB]; 2 Blackbird Close, Creekmoor, Poole BH17 7YA (GB). SCHEUBLE, Bernhard [DE/DE]; Grundweg 3, D-6104 Seeheim-Jugenheim (DE). WÄCHTLER, Andreas [DE/DE]; Goethestraße 34, D-6103 Griesheim (DE). HITTICH, Reinhard [DE/DE]; Am Kirchberg 11, D-6101 Modautal 1 (DE). RIEGER, Bernhard [DE/JP]; Waco-re-Tamagawagakuen, 2834, Ootadaira, Nara-machi, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa Pref. 227 (JP). PLACH, Herbert [DE/DE]; Wingertsbergstraße 5, D-6100 Darmstadt (DE). BARTMANN, Ekkehard [DE/DE]; Dieburger Weg 12a, D-6106 Erzhausen (DE).

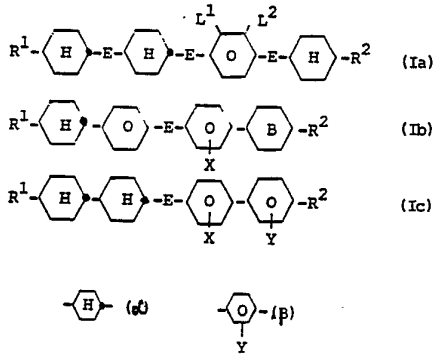
(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG; Frankfurter Strasse 250, D-6100 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

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

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



(57) Abstract

Liquid crystalline medium having a high specific resistance and based on a mixture of polar compounds having a dielectric anisotropy greater than +1.5, characterized in that it contains one or more compounds chosen from the group of compounds of formula (Ia), (Ib) and (Ic), where each residue E is a single bond or one of the residues E can also denote $-CH_2CH_2-$, and L^1 and L^2 can denote H or one of the residues L^1 and L^2 can also denote fluorine, ring B denotes α or β, R^1 and R^2 independently denote n-alkyl, in which a CH_2 group can also be replaced by -0-, -CHHal-, $CHal_2$- or -CH=CH-, and X and Y independently denote H or F, provided that at least one of the residues X and Y in the molecule of formula (Ib) or (Ic) denotes F.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium mit hohem spezifischem Widerstand auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1.5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel (Ia), (Ib) und (Ic) enthält, worin die Reste E jeweils eine Einfachbindung oder einer der Reste E auch $-CH_2CH_2-$, und L^1 und L^2 H oder einer der Reste L^1 und L^2 auch Fluor bedeuten kann, Ring B α oder β, R^1 und R^2 jeweils unabängig voneinander n-Alkyl, worin auch eine CH_2-Gruppe durch -O-, -CHHal-, $-CHal_2$- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, und X und Y unabhängig H oder F bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens einer der im Molekül der Formel (Ib) und (Ic) vorhandenen Reste X und Y F bedeutet.

* Siehe Rückseite

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

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

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

Flüssigkristallines Medium

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

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

Die Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und

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

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

Matrix-Flüssigkristallanzeigen gemäß des Oberbegriffs sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor)-Transistoren auf Silizium-Wafer als Substrat.

2. Dünnfilm-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

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

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

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

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

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

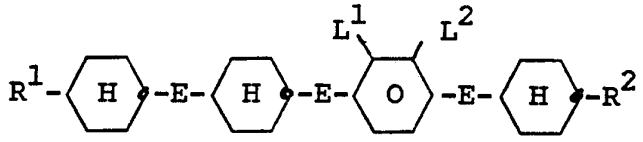
Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformative Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Neben Problemen hinsichtlich der Winkelabhängigkeit des Kontrastes und der Schaltzeiten resultieren bei MFK-Anzeigen Schwierigkeiten bedingt durch nicht ausreichend hohen spezifischen Widerstand der Flüssigkristallmischungen [TOGASHI, S., SEKIGUCHI, K., TANABE, H., YAMAMOTO, E., SORIMACHI, K., TAJIMA, E., WATANABE, H., SHIMIZU, H., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: A 210-288 Matrix LCD Controlled by Double Stage Diode Rings, p. 141 ff, Paris; STROMER, M., Proc. Eurodisplay 84, Sept. 1984: Design of Thin Film Transistors for Matrix Adressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen nicht den heutigen Anforderungen.

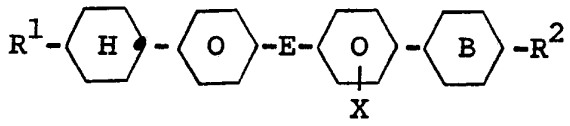
Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach MFK-Anzeigen mit sehr hohem spezifischen Widerstand bei gleichzeitig großem Arbeitstemperaturbereich, kurzen Schaltzeiten und niedriger Schwellenspannung, die diese Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße zeigen.

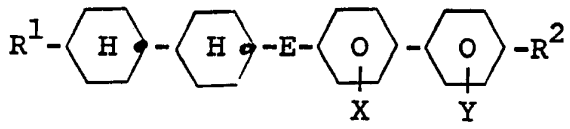
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen aufweisen.

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

Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium mit hohem spezifischem Widerstand auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1.5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel Ia, Ib und Ic enthält

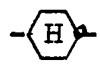
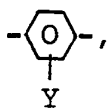

Ia


Ib


Ic

worin

die Reste E jeweils eine Einfachbindung oder einer der Reste E auch $-CH_2CH_2-$, und L^1 und L^2 H oder einer der Reste L^1 und L^2 auch Fluor bedeuten kann,

Ring B  oder ,

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl, worin auch eine CH_2-Gruppe durch -O-, -CHHal-, $-CHal_2$- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, und X und Y unabhängig H oder F bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens einer der im Molekül der Formel Ib und Ic vorhandenen Reste X und Y F bedeutet.

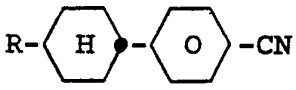
Gegenstand der Erfindung sind auch elektrooptische Anzeigen (insbesondere MFK-Anzeigen mit zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden, integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten und einer in der Zelle befindlichen nematischen Flüssigkristallmischung mit positiver dielektrischer Anisotropie und hohem spezifischem Widerstand), die derartige Medien enthalten sowie die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei niedrigen Viskositäten gleichzeitig Schwellenspannungen vorzugsweise $\leq$ 1,65 Volt, Klärpunkte oberhalb 60°, vorzugsweise oberhalb 65° und/oder einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende MKF-Anzeigen erzielt werden können. Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb 90°) bei höheren Schwellenspannung (V_{th} < 2,2 Volt) unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei

gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinerere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

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

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



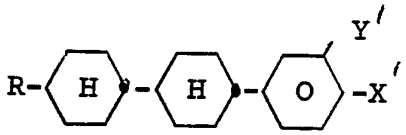
Auch die UV-Stabilität der erfindungegemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

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

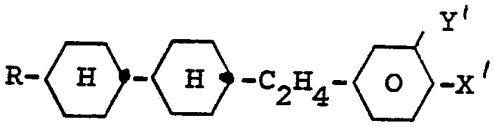
Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XII und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

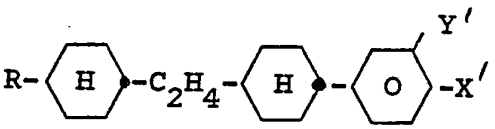
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formel II, III und IV:



II



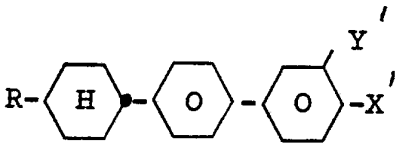
III



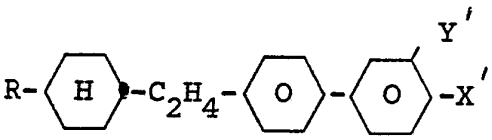
IV

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

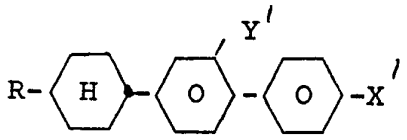
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln V bis VIII:



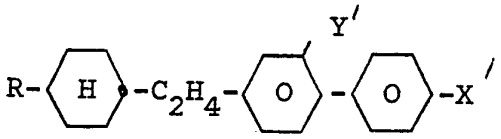
V



VI



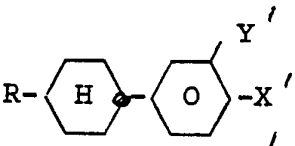
VII



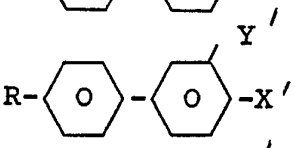
VIII

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

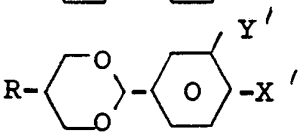
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der allgemeinen Formel IX bis XII:



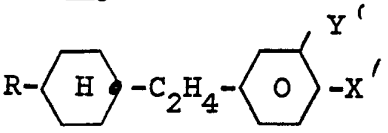
IX



X



XI



XII

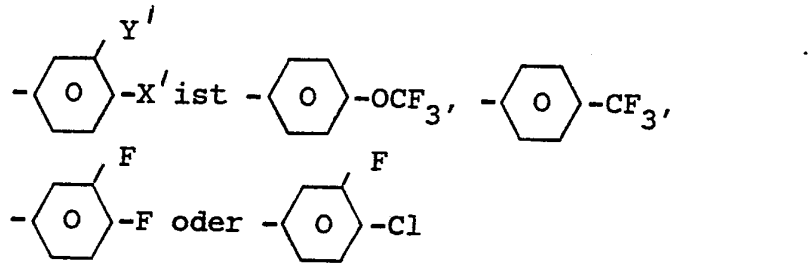
worin R, X' und Y' jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

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

- der Anteil an Verbindungen der Formeln Ia, Ib und Ic beträgt im Gesamtgemisch mindestens 10 Gew.-%

- der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis IV im Gesamtgemisch beträgt 50 bis 70 Gew.-%

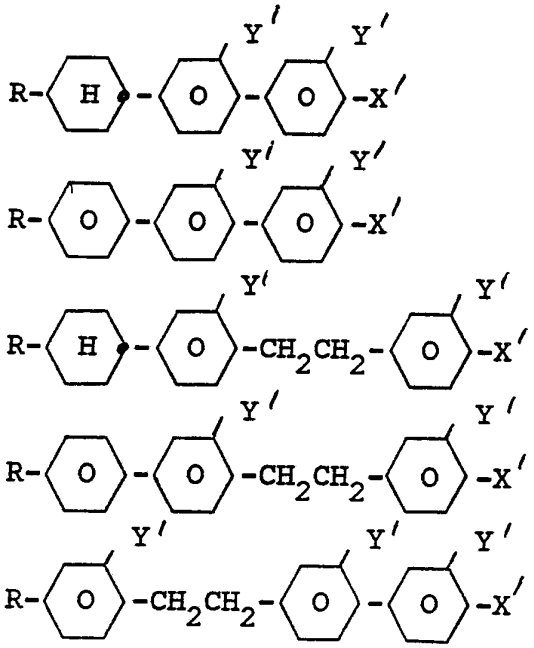
- Y in Formel I ist H

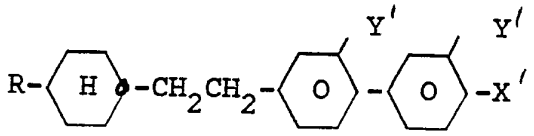
- 

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

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

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





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

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

Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I insbesondere im Gemisch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II, III und/oder IV zu einer beträchtlichen Verbreiterung der Mesophase führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden. Die Verbindungen der Formeln I bis IV sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

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

Der Ausdruck "Alkenyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C_2-C_7-1E-Alkenyl, C_4-C_7-3E-Alkenyl, C_5-C_7-4-Alkenyl, C_6-C_7-5-Alkenyl und C_7-6-Alkenyl, insbesondere C_2-C_7-1E-Alkenyl, C_4-C_7-3E-Alkenyl und C_5-C_7-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen

sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

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

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

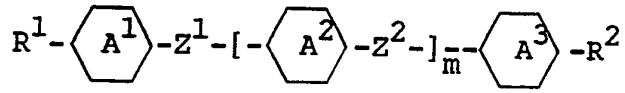
Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R, X und Y können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k_{33} (bend) und k_{11} (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten. Eine Gruppe $-CH_2CH_2-$ in Z^1 bzw. Z^2 führt im allgemeinen zu höheren Werte von k_{33}/k_{11} im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von k_{33}/k_{11} ermöglichen z.B. flachere Transmissionskenn-

linien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt.

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

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

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



I'

worin

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

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

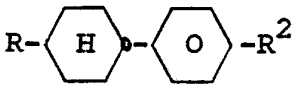
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung,

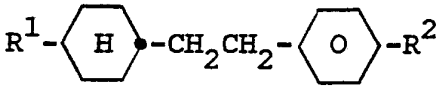
und

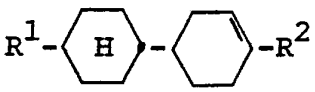
m 0, 1 oder 2 bedeutet.

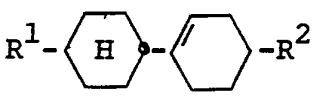
Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II1 bis II7:

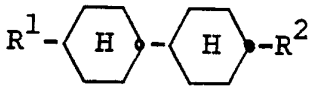

II1


II2

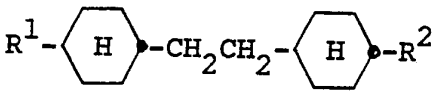

II3


II4


II5



II6



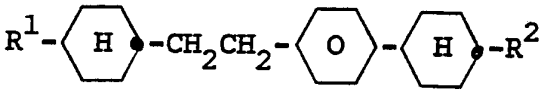
II7

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

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



II8



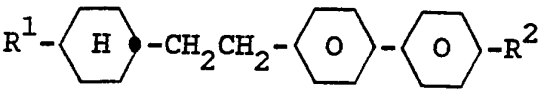
II9



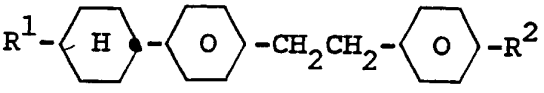
II10



II11



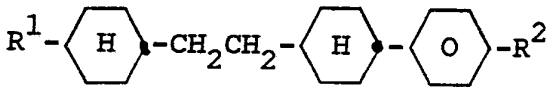
II12

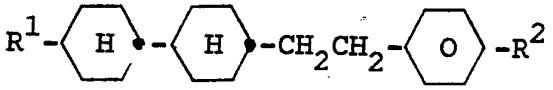


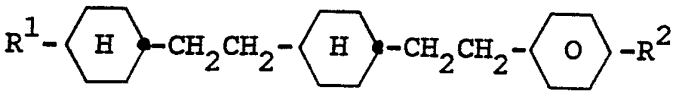
II13

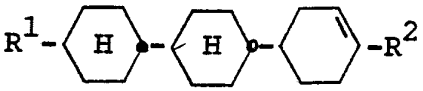


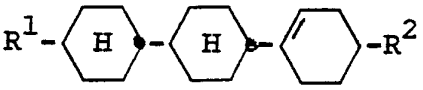
II14


II15


II16


II17


II18

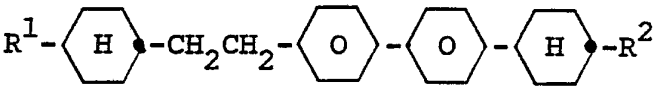

II19

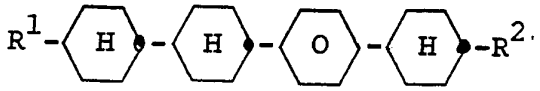

II20

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

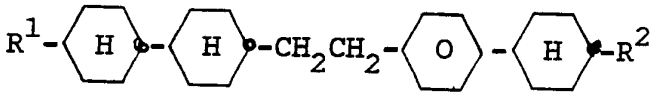
Ferner enthält Komponente A vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II21 bis II25 enthält:


II21

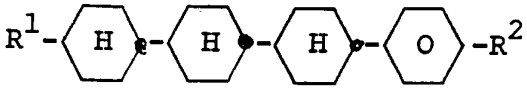

II22



II23



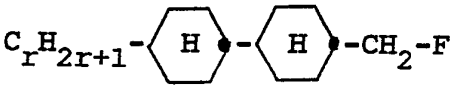
II24



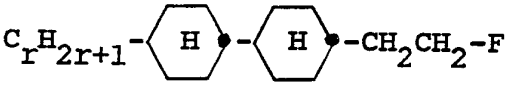
II25

worin R^1 und R^2 die bei Formel I' angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II21 bis II25 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

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



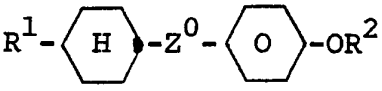
II26



II27

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

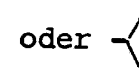
In einigen Fällen erweist sich der Zusatz von Verbindungen der Formel



worin

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

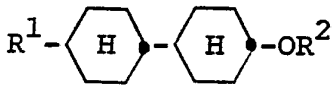
und

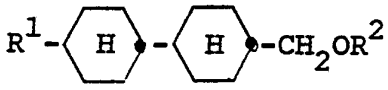
Z^0 eine Einfachbindung, $-CH_2CH_2-$,  oder 

bedeutet,

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

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

 III'

 IV'

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

Der Aufbau der erfindungsgemäßen MFK-Anzeige aus Polarisatoren, Elektrodengrundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen

Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der MFK-Anzeige, insbesondere auch Matrix-Anzeigeelemente auf Basis poly-Si TFT oder MIM.

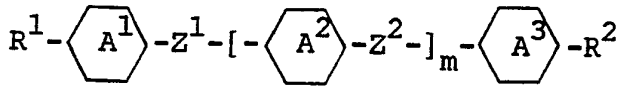
Ein wesentlicher Unterschied der erfindungsgemäßen Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkristallmischungen erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel wird die gewünschte Menge der in geringerer Menge verwendeten Komponenten in der den Hauptbestandteil ausmachenden Komponenten gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Es ist auch möglich, Lösungen der Komponenten in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in Aceton, Chloroform oder Methanol, zu mischen und das Lösungsmittel nach Durchmischung wieder zu entfernen, beispielsweise durch Destillation.

Die erfindungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise

a) mindestens 10 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente B bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5,

b) bis zu 90 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente A bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5 der allgemeinen Formel I



I

worin

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

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

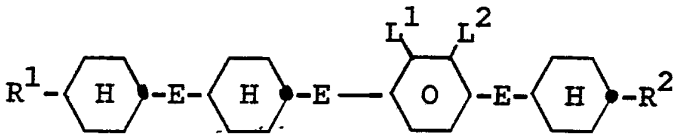
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung,

und

m 0, 1 oder 2 bedeutet, und

c) 0 bis 20 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente C bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter -1,5 enthält,

wobei die Komponente A vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Teilformel Ia enthält



Ia

worin

die Reste E jeweils eine Einfachbindung oder einer der Reste E auch $-CH_2CH_2-$, und L^1 und L^2 H oder einer der Reste L^1 und L^2 auch Fluor bedeuten kann,

und die nematische Flüssigkristallmischung einen nematischen Phasenbereich von mindestens 60 °C, eine Viskosität bei 20 °C von maximal 30 mPa.s und eine mittlere Dielektrizitätskonstante $\bar{\varepsilon} \leq 8$ aufweist.

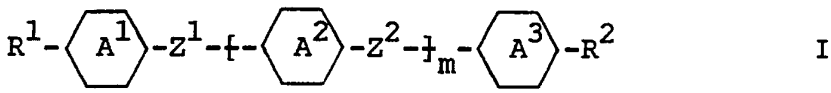
Gegenstand der Erfindung ist somit auch eine MFK-Anzeige mit

- 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,

wobei die Flüssigkristallmischung auf folgenden Komponenten basiert:

a) mindestens 10 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente B bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1,5,

b) bis zu 90 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente A bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von -1,5 bis +1,5 der allgemeinen Formel I



I

worin

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

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

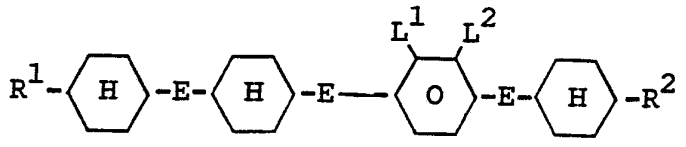
Z^1 und Z^2 jeweils unabhängig voneinander $-CH_2CH_2-$ oder eine Einfachbindung,

und

m 0, 1 oder 2 bedeutet, und

c) 0 bis 20 Gew.% einer flüssigkristallinen Komponente C bestehend aus einer oder mehreren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von unter -1,5,

wobei die Komponente A eine oder mehrere Verbindungen der Teilformel Ia enthält



Ia

worin

die Reste E jeweils eine Einfachbindung oder einer der Reste E auch $-CH_2CH_2-$, und L^1 und L^2 H oder einer der Reste L^1 und L^2 auch Fluor bedeuten kann,

und die nematische Flüssigkristallmischung einen nematischen Phasenbereich von mindestens 60 °C, eine Viskosität bei 20 °C von maximal 30 mPa.s und eine mittlere Dielektrizitätskonstante $\varepsilon \leqq 8$ aufweist.

Gegenstand der Erfindung sind auch entsprechende Flüssigkristallmischungen, insbesondere zur Verwendung in MFK-Anzeigen. Die Mischungen eignen sich jedoch auch für viele andere Anwendungen, wie z.B. TN, STN oder OMI.

Der spezifische Widerstand von Flüssigkristallmischungen ist im allgemeinen hoch, wenn die dielektrische Anisotropie klein ist, da die in Mischungen mit hohem $\Delta\varepsilon$ vorhandenen polaren Komponenten stabilisierend auf Ionen wirken und somit eine hohe Leitfähigkeit bzw. einen niedrigen Widerstand bedingen. Es wurde nun überraschend gefunden, daß der spezifische Widerstand dann besonders hoch ist, wenn die mittlere Dielektrizitätskonstante $\bar{\varepsilon}$ $[= \frac{1}{3} (2 \varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{11})]$ klein ist und gleichzeitig die dielektrisch neutralen ($\Delta\varepsilon$ von -1,5 bis +1,5) Komponenten der Flüssigkristallmischung keine funktionellen Gruppen wie zum Beispiel aromatisch gebundenes Alkoxy oder Ester-Funktionen enthalten. Die dielektrisch positiven ($\Delta\varepsilon \geq 1,5$) Komponenten tragen üblicherweise terminale Cyan-Gruppen. Vorzugsweise werden in den erfindungsgemäßen Mischungen jedoch neben den Verbindungen mit terminalem Cyan auch solche mit terminalem -NCS, F, Cl, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_2CF_2H$ oder $-OC_2F_5$ eingesetzt.

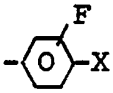
Komponente B kann jedoch auch im wesentlichen nur aus nitrilhaltigen Verbindungen bestehen, wobei diejenigen Verbindungen der Formeln IIa bis IIf mit X = CN bevorzugt sind. In diesem Fall besteht die Flüssigkristallmischung im wesentlichen aus den Komponenten A, B und C, bzw. A und B.

Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen enthaltend nitrilhaltige und nitrilfreie, fluorierte Verbindungen, wobei letztere vorzugsweise den Formeln IIa bis IIf entsprechen, worin X F, Cl, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_2CF_2H$ oder $-OC_2F_5$ bedeutet.

Das Verhältnis nitrilfreie : nitrilhaltige Verbindungen aus Komponente B ist vorzugsweise > 1 : 1, insbesondere > 2 : 1. Besonders bevorzugte Bereiche sind 2,5 : 1 bis 6 : 1.

Ganz besonders bevorzugt sind jedoch Flüssigkristallmischungen, deren Komponente B im wesentlichen aus nitrilfreien, fluorierten Verbindungen besteht. Vorzugsweise kommen die oben genannten bevorzugten Verbindungen der Formeln IIa bis IIf zum Einsatz.

'Im wesentlichen' soll bedeuten, daß der Anteil weiterer Verbindungen in der entsprechenden Komponente ≦ 20 %, insbesondere ≦ 10 % ist.

Weiterhin bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen deren Komponente B terminal chlorierte Verbindungen enthält. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und entsprechen vorzugsweise den Formeln IIa bis IIf und mit X = Cl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mischungen eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa bis IIf, worin A^2-X bzw. A^3-X  mit X = CF_3, $-OCF_3$, $-COHF_2$ oder Cl bedeutet. Komponente B kann ferner noch 4-kernige Verbindungen enthalten, z.B. entsprechend den Formeln IIc bis IIf, worin einer der Ringe X^1 bis A^3 doppelt vorhanden ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mischungen Verbindungen mit terminalem Nitril in

einem Anteil von 0 bis 50 Gew. % in Komponente B. Besonders bevorzugt sind Mischungen, die keine Verbindungen mit terminalem Nitril enthalten. Überraschenderweise wurde gefunden, daß Gruppen wie $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_2CF_2H$ oder $-OC_2F_5$ Ionen in den Displays bedeutend weniger stabilisieren als $-OCH_3$ bzw. $-OC_2H_5$. Dasselbe gilt auch für aliphatisch gebundenes Alkoxy (Verbindungen der Formeln III und IV).

Die erfindungsgemäßen Mischungen haben vorzugsweise einen spezifischen Widerstand bei 20° von $\geq 10^{12}$ Ω . cm, insbesondere bevorzugt $> 10^{13}$ Ω . cm. Das mittlere ε ist vorzugsweise ≤ 7, insbesondere bevorzugt $\leqq 5$.

Die Werte der dielektrischen Anisotropie der einzelnen Verbindungen der Komponenten A bis C werden bei 20° bestimmt durch Extrapolation aus einer polaren Mischung (enthaltend 24 % p-trans-4-Propylcyclohexylbenzonitril, 36 % p-trans-4-Pentylcyclohexylbenzonitril, 25 % p-trans-4-Heptylcyclohexylbenzonitril und 15 % 4-Cyan-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl) falls die zu bestimmende Verbindung einen Dipol in der Längsachse des Moleküls enthält, bzw. aus einer neutralen Mischung (enthaltend 22 % trans-1-p-Ethylphenyl-4-propylcyclohexan, 20 % trans-1-p-Methoxyphenyl-1-propylcyclohexan, 15 % trans-1-p-Ethoxyphenyl-4-propylcyclohexan, 19 % 4-Ethyl-4-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl, 14 % 4-Ethyl-4'-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl, 5 % 4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl und 5 % 4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl) bei neutralen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei niedrigen Viskositäten gleichzeitig einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen,

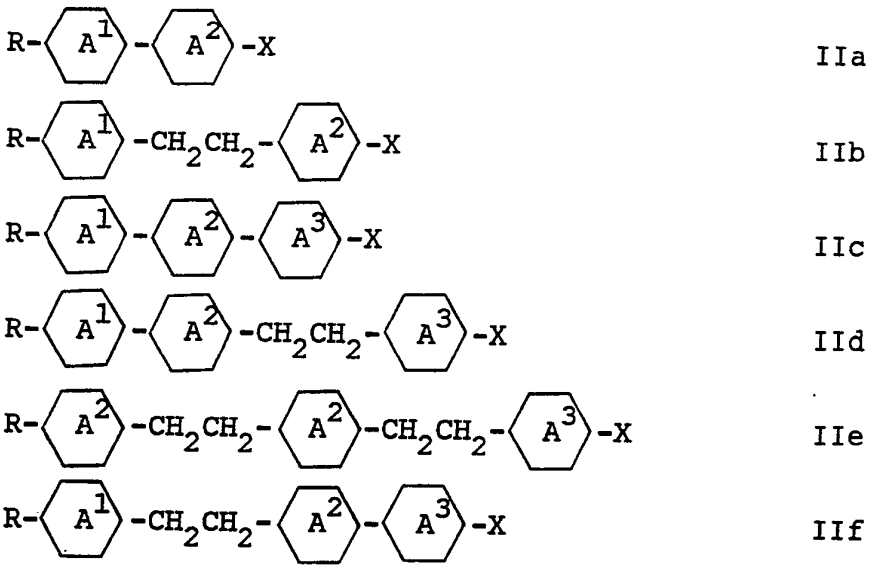
wodurch hervorragende MKF-Anzeigen erzielt werden können. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinerere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen.

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

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

Bevorzugte erfindungsgemäß verwendbare Flüssigkristallmischungen enthalten insgesamt vorzugsweise 10 % bis 90 %, insbesondere 20 % bis 90 % an Verbindungen der Formel I. Falls Komponente B nicht überwiegend aus stark dielektrisch positiven Nitrilkomponenten zusammengesetzt ist, sondern überwiegend nur schwach dielektrisch positive Verbindungen wie zum Beispiel die im folgenden angegebenen fluorierten Verbindungen enthält, kann Komponente A unter Umständen ganz entfallen und die erfindungsgemäßen

Mischungen in dieser besonderen Ausführungsform lediglich auf Komponente B und ggf. Komponente C basieren. Besonders bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen, deren Komponente B eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der Formeln IIa bis IIf enthält,



IIa

IIb

IIc

IId

IIe

IIf

worin

R n-Alkyl oder n-Alkenyl mit bis zu 9 C-Atomen,

X Cyan, -NCS, F, Cl, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-OCF_3$, $-OCHF_2$, $-OCF_2CF_2H$ oder $-OC_2F_5$, und

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

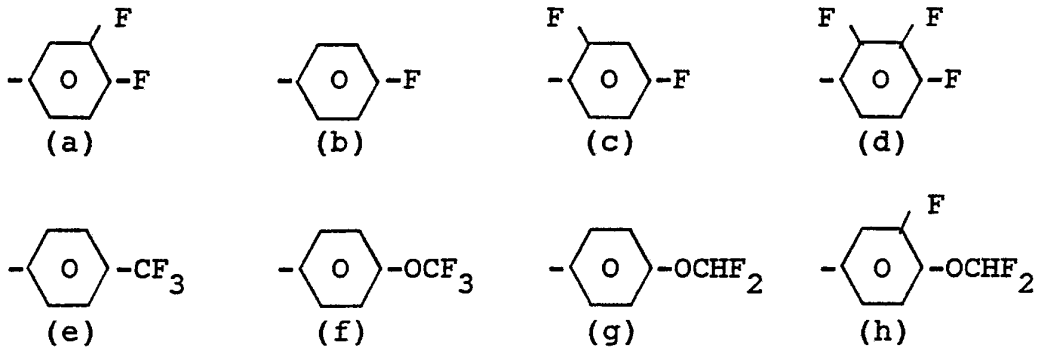
Vorzugsweise enthält Komponente B Verbindungen der Formeln IIa bis IIf, worin X Cyan bedeutet, und Verbindungen der Formeln IIa bis IIf, worin X -NCS, F, Cl, $-CF_3$, $-CHF_2$, $-OCF_3$,

$-OCHF_2$, $-OCF_2CF_2H$ oder $-OC_2F_5$ bedeutet, und der Anteil der Cyanverbindungen in Komponente B beträgt 0 bis 50 Gew.%.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält Komponente B keine Verbindungen der Formeln IIa bis IIf, worin X Cyan bedeutet.

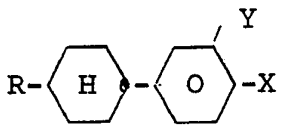
In den Verbindungen der Teilformeln IIa bis IIf bedeutet X vorzugsweise F, Cl, CF_3, $-OCF_3$, $-OCHF_2$ oder CHF_2.

Die Ringe A^1, A^2 und A^3 bedeuten vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen. Einer der Ringe A^1, A^2 und A^3 ist in einer bevorzugten Ausführungsform 2- oder 3-Fluor-1,4-phenylen oder 2,3-Difluor-1,4-phenylen. Der mit X verbundene Ring (d.h. A^2 in IIa und IIb bzw. A^3 in IIc bis IIf) ist vorzugsweise 1,4-Phenylen, welches ggf. auch durch Fluor ein- oder zweifach substituiert sein kann. A^2-X bzw. A^3-X ist vorzugsweise eine Gruppe ausgewählt an den Formeln (a) bis (h):

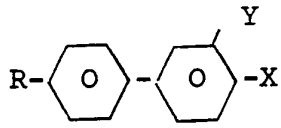


wobei (a), (b), (d), (f), (g) und (h) besonders bevorzugt sind.

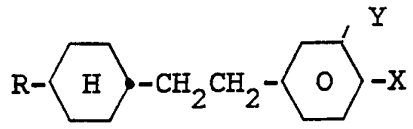
Besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen sind im folgenden angegeben:



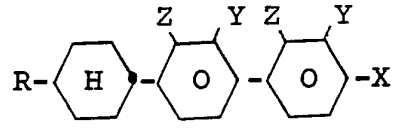
IIa1



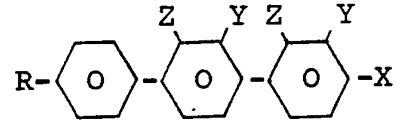
IIa2



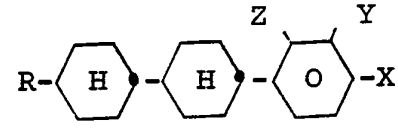
IIb1



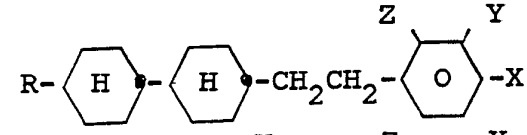
IIc1



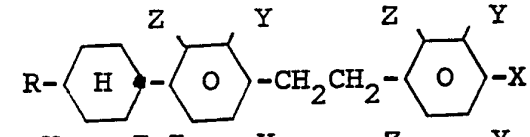
IIc2



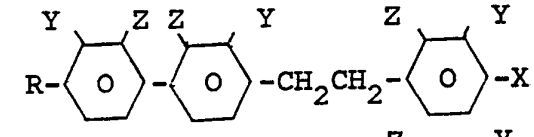
IIc2



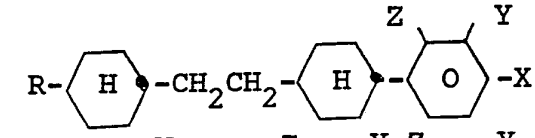
Id1



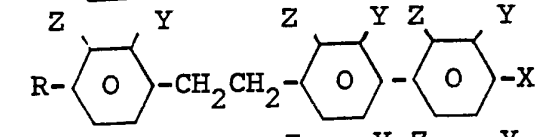
Id2



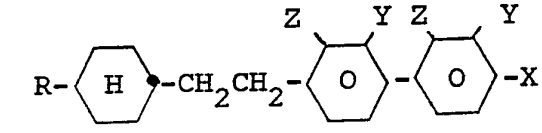
Id3



If1



IIf2

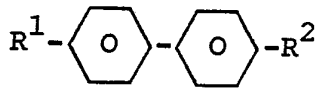


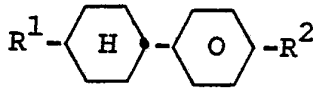
IIf3

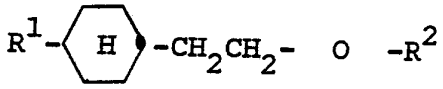
In den Teilformeln IIa1 bis IIf3 bedeutet R jeweils n-Alkyl oder n-Alkenyl mit bis zu 9 C-Atomen. Y und Z sind jeweils unabhängig voneinander H oder F, wobei jedoch vorzugsweise einer oder zwei der Reste Y und Z Fluor bedeuten. X ist jedoch vorzugsweise F, Cl, $-CF_3-$, $-OCF_3$ oder $-OCHF_2$.

Komponente B macht vorzugsweise 10 % bis 100 %, insbesondere 20 % bis 80 % der erfindungsgemäßen Mischungen aus.

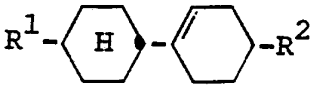
Komponente A enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II1 bis II7:

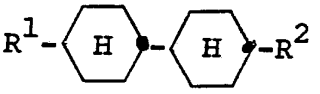

II1

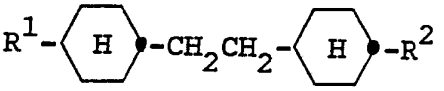

II2


II3


II4

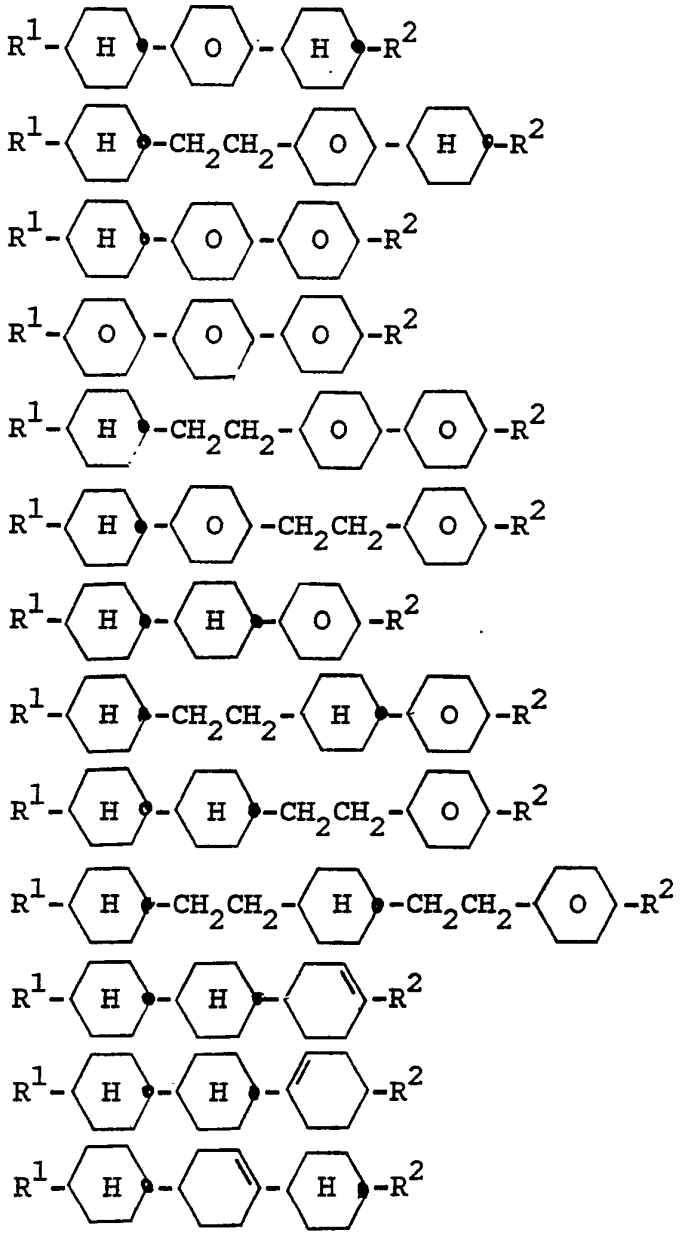

II5


II6


II7

worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

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



II8

II9

II10

II11

II12

II13

II14

II15

II16

II17

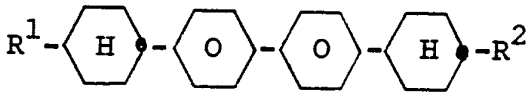
II18

II19

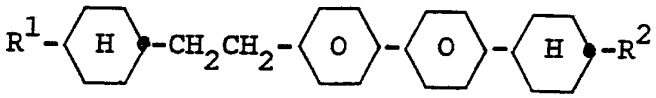
II20

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

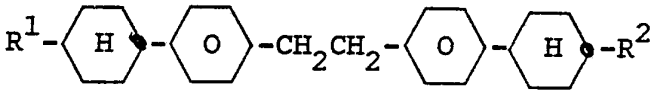
Ferner enthält Komponente A vorzugsweise zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus II21 bis II25 enthält:



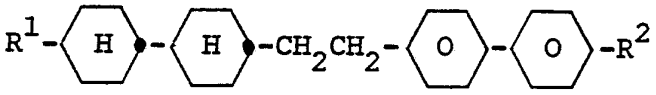
II21



II22



II23



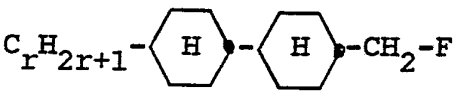
II24



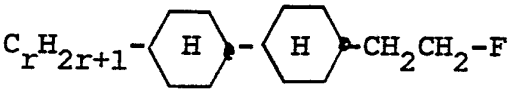
II25

worin R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylengruppen in II21 bis II25 jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein können.

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



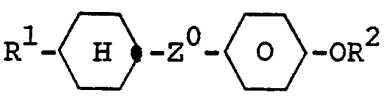
II26



II27

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

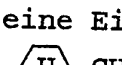
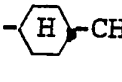
In einigen Fällen erweist es sich den Zusatz von Verbindungen der Formel



worin

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben

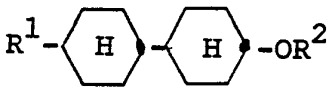
und

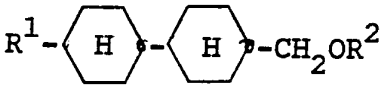
Z^0 eine Einfachbindung, $-CH_2CH_2-$ oder $-CH_2CH_2-$

bedeutet,

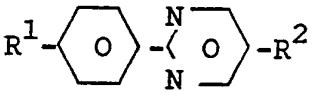
zur Unterdrückung smektischer Phasen als vorteilhaft, obwohl hierdurch der spezifische Widerstand erniedrigt wird. Zur Erzielung von für die Anwendung optimaler Parameterkombinationen kann der Fachmann leicht feststellen, ob und falls ja in welcher Menge diese Verbindungen zugesetzt sein können. Normalerweise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

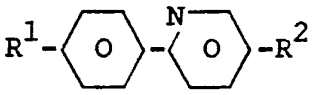
Ferner bevorzugt sind Flüssigkristallmischungen, die neben den Komponenten A, B und C zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus III und IV enthalten:

 III

 IV

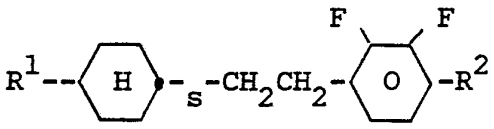
worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus V und VI

 V

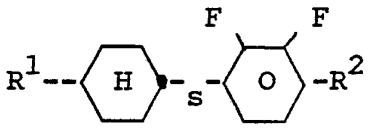


VI

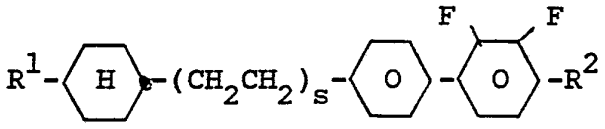
worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus VII bis XI enthalten



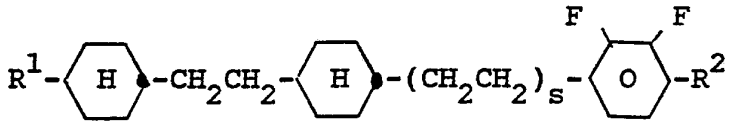
VII



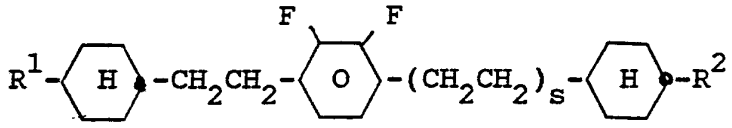
VIII



IX



X



XI

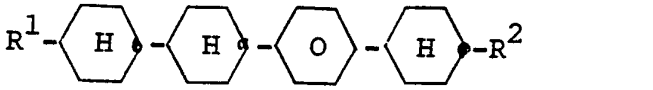
worin R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben und s 0 oder 1 ist.

Der Anteil der Verbindungen der Formeln III bis XI in den erfindungsgemäßen Mischungen (bevorzugte Bereiche) geht aus folgender Tabelle hervor:

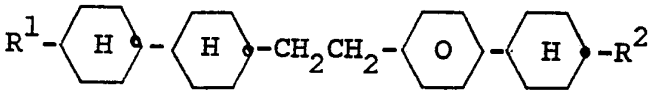
Summe der Verbindungen III und IV:	0 % bis 40 %, vorzugsweise 10 % bis 30 %
Summe der Verbindungen V und VI:	0 % bis 40 %, vorzugsweise 5 % bis 20 %
Summe der Verbindungen VII bis XI:	0 % bis 20 %, vorzugsweise 5 % bis 15 %

Der Anteil der Verbindung(en) der Teilformel Ia ist vorzugsweise 3 bis 15 %, insbesondere bevorzugt 5 bis 10 %.

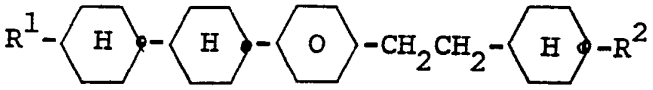
Vorzugsweise enthält Komponente A eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Iaa bis Iad:



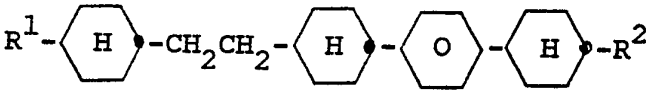
Iaa



Iab

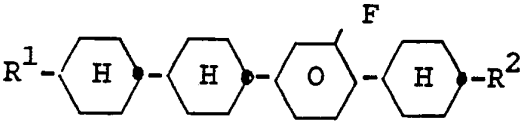


Iac

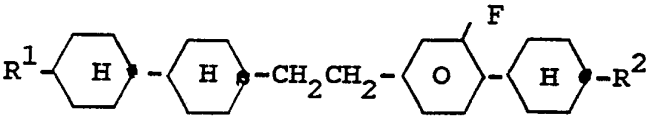


Iad

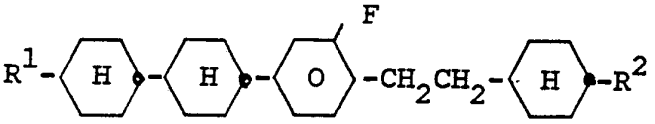
und/oder eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Iae bis Iah:



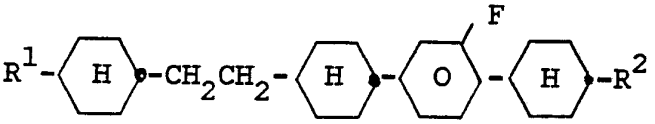
Iae



Iaf



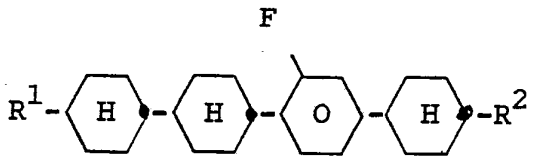
Iag



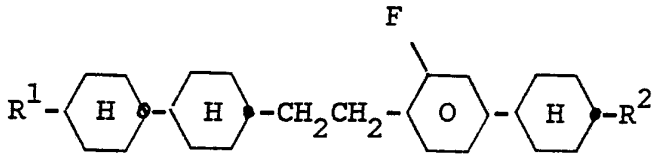
Iah

und/oder

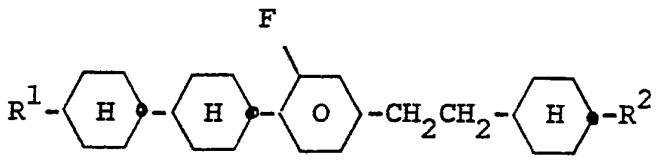
eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Iaj bis Iam:



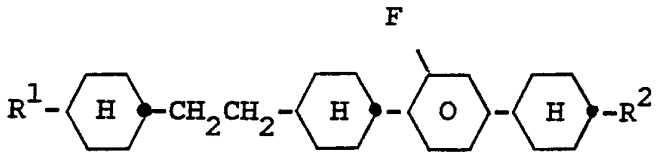
Iaj



Iak



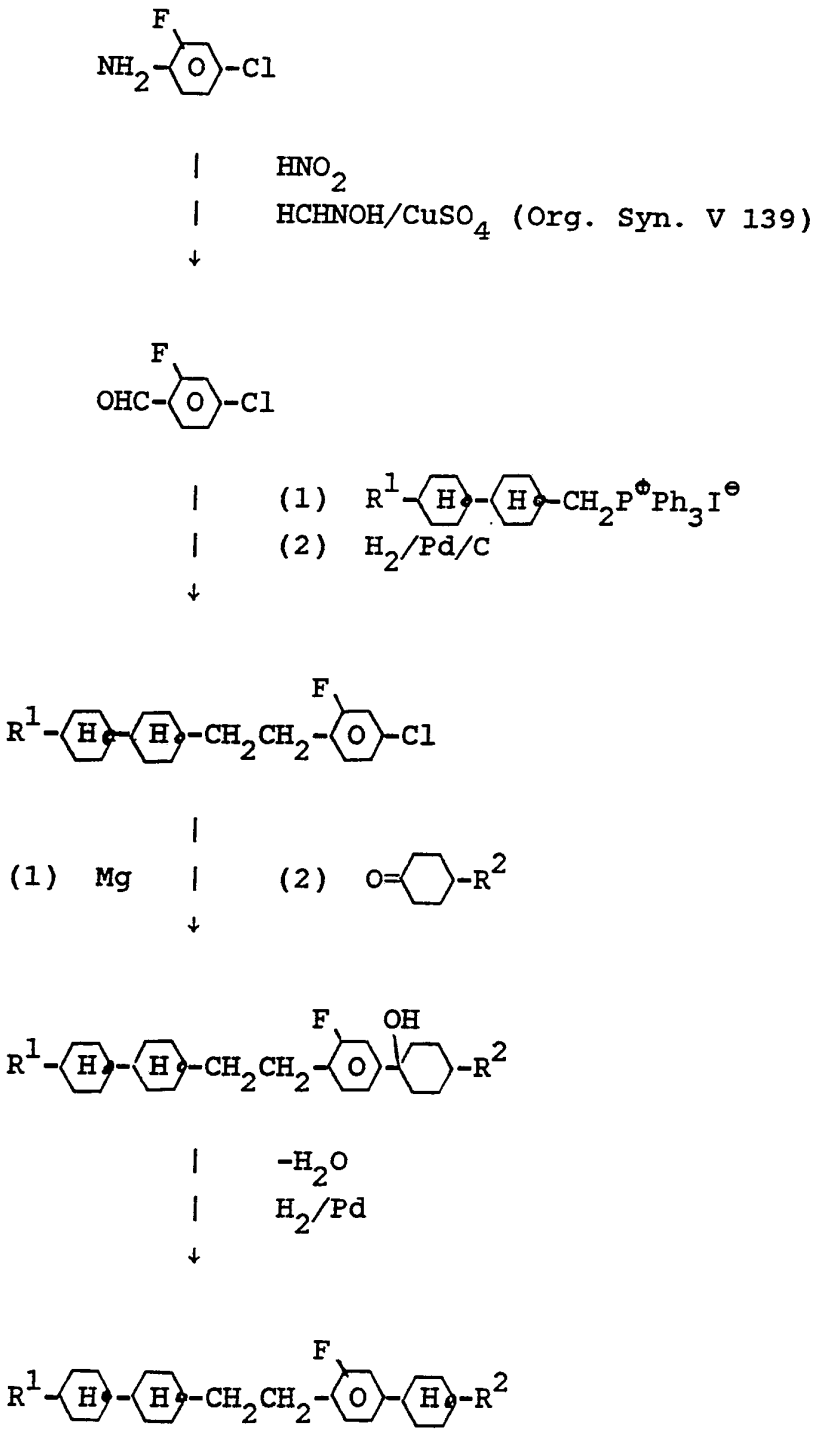
Ial



Iam

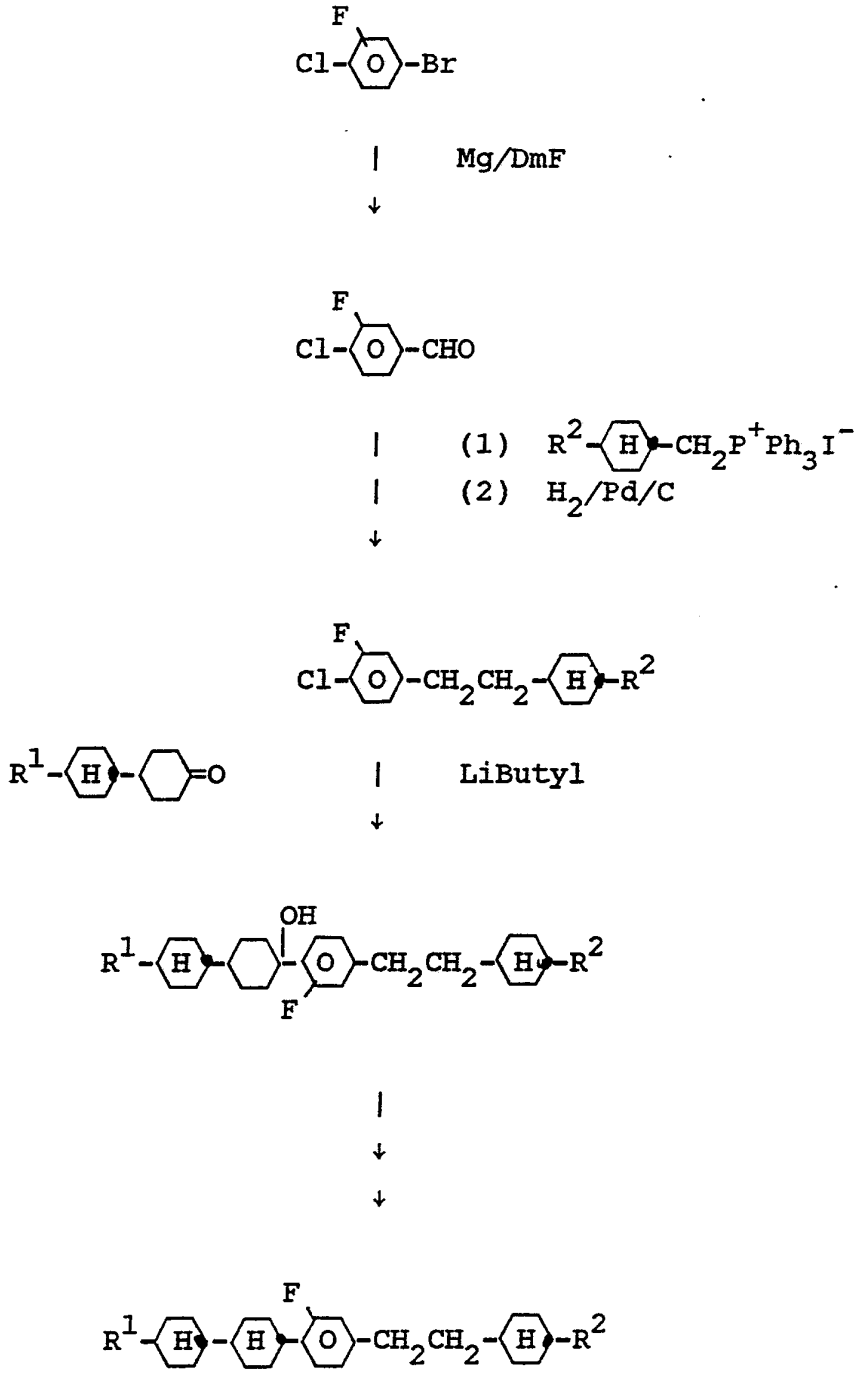
Die Verbindungen der Formel Ia sind teilweise bekannt, teilweise sind sie jedoch noch neu. So sind die Verbindungen der Teilformel Iaa aus EP 0 084 974, diejenigen der Teilformel Iac aus USP 4,684,478 und diejenigen der Teilformel Iab bekannt aus EP 0 125 563. Die Verbindungen der Teilformeln Iad bis Iam sind noch neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie können aus bekannten Ausgangsmaterialien nach Standardmethoden gemäß folgender Syntheseschemata hergestellt werden:

Schema 1


F
NH2
Cl
HNO2
HCHNOH/CuSO4 (Org. Syn. V 139)
OHC
(1) R1
CH2P⊕Ph3I⊖
(2) H2/Pd/C
CH2CH2
(1) Mg
(2)
R2
OH
-H2O
H2/Pd

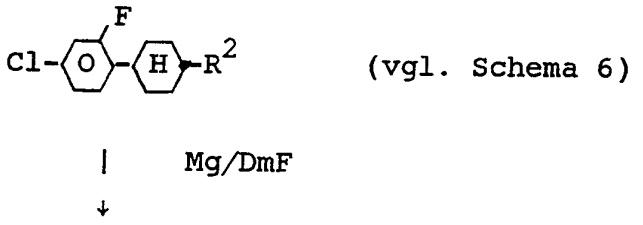
Iak

Schema 2

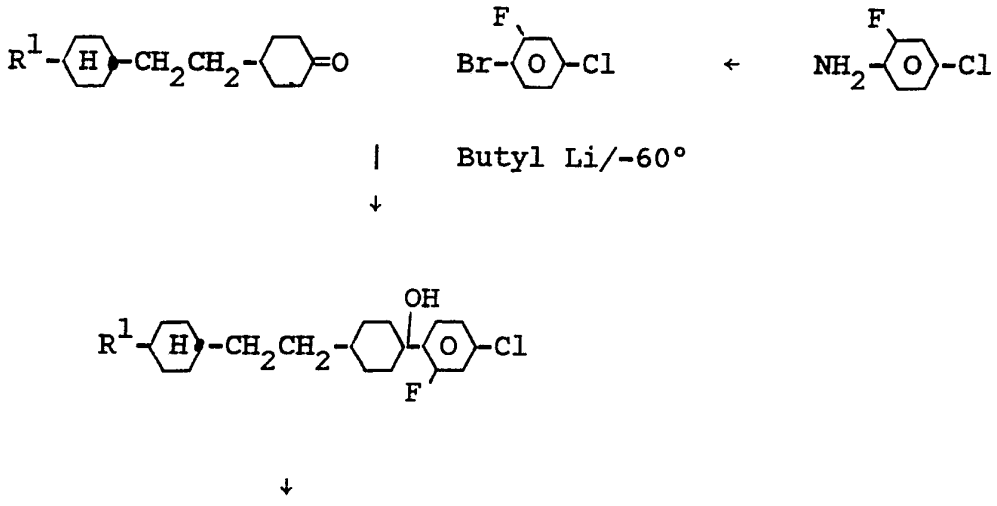


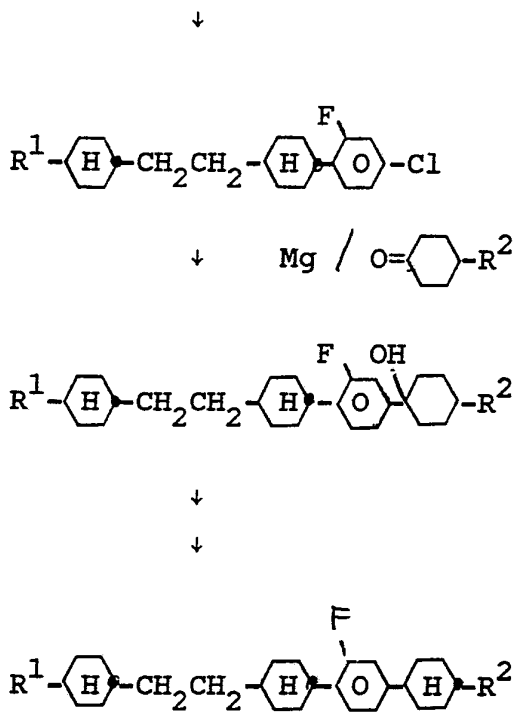
Ial

Schema 3



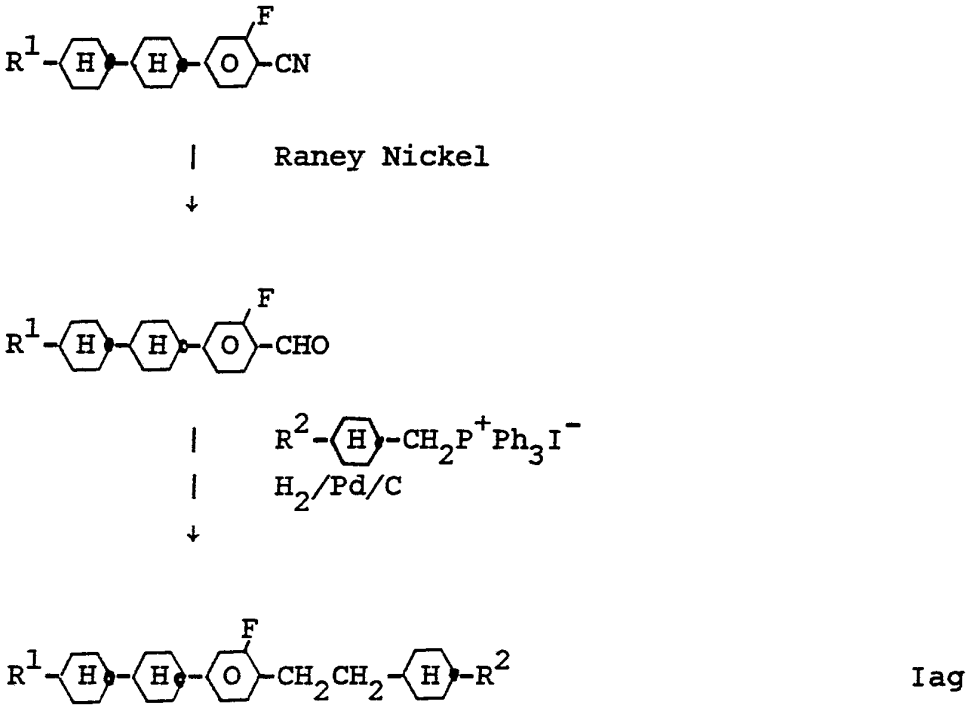
Schema 4





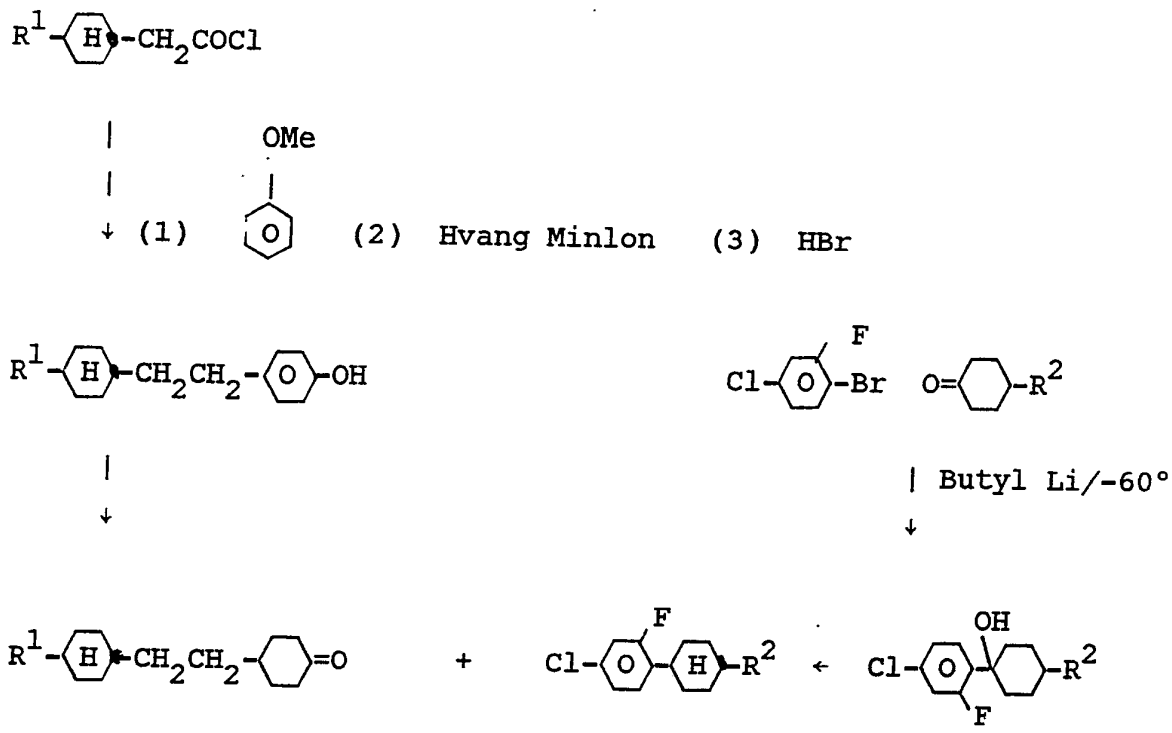
Iam

Schema 5

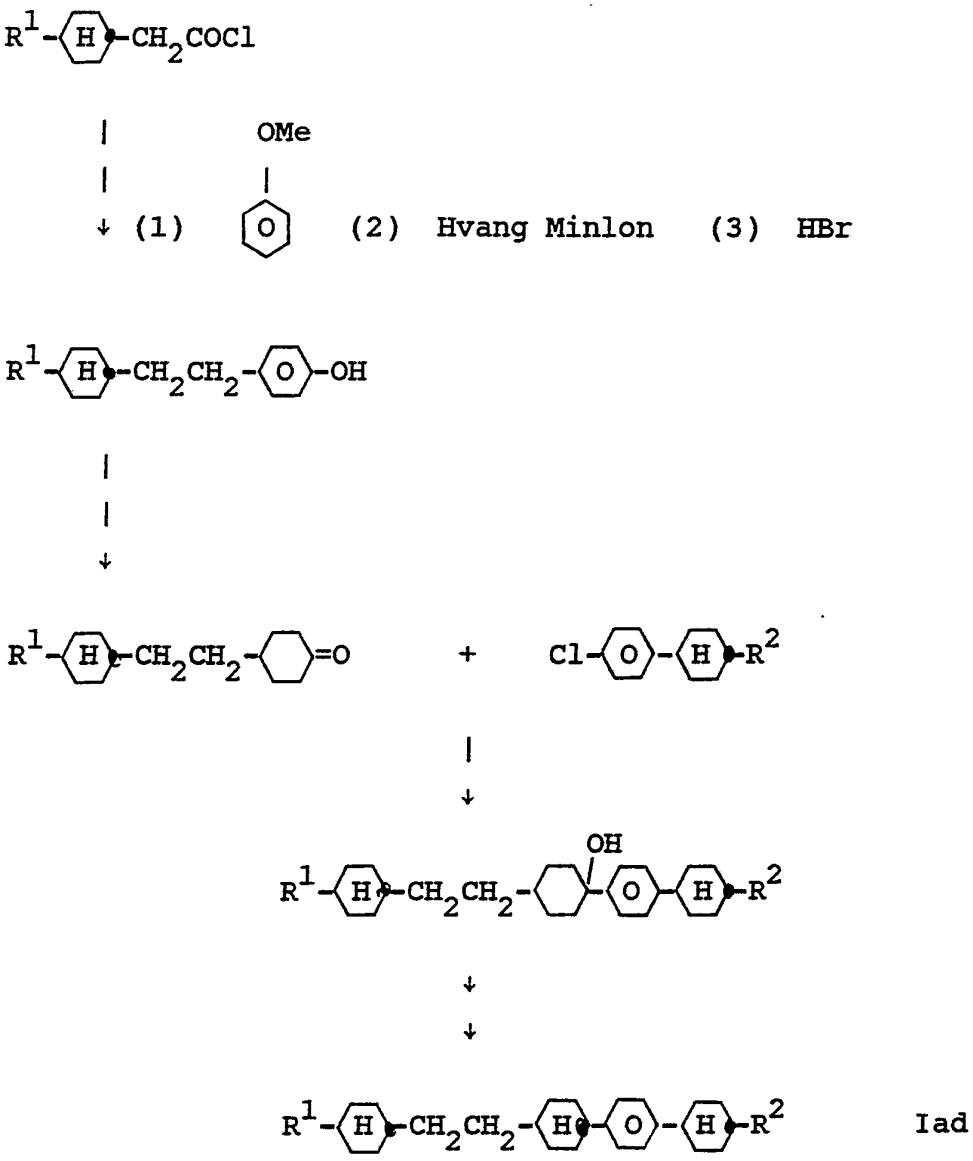


Iag

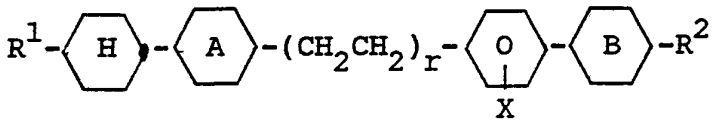
Schema 6



Schema 7



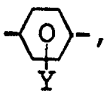
Ebenfalls neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen der Formel I'



worin

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander Alkyl mit bis zu 9 C-Atomen, worin auch eine CH_2-Gruppe durch O ersetzt sein kann,

Ring A ist trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen,

Ring B ist trans-1,4-Cyclohexylen oder ,

r ist 0 oder 1, und

X und Y jeweils unabhängig voneinander H oder F in einer oder mehreren Lateralpositionen bedeuten,

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der im Molekül der Formel I' vorhandenen Reste X und Y Fluor bedeutet.

Die Verbindungen der Formel I' können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere in Displays nach dem Prinzip der verdrillten Zelle (einschließlich höherverdrillter Zellen wie STN, SBE, OMI etc.), dem Guest-Host-Effekt, dem DAP-Effekt oder dem Effekt der dynamischen Streuung.

Ähnliche Verbindungen sind bekannt aus EP-A-0 125 563. Die dort beschriebenen Verbindungen mit 4 Ringen neigen zur Induzierung smektischer Phasen und/oder nicht ausreichender Löslichkeit besonders bei tiefen Temperaturen. Beispielsweise zeigt trans,trans-4-[2-p-(trans-4-propylcyclohexyl)-phenylethyl]-4'-propylbicyclohexyl die folgende Phasensequenz: C 60 S 233 N 261 I.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue, stabile, flüssigkristalline Verbindungen aufzufinden, die vorzugsweise für MFK-Anzeigen geeignet sind und nicht oder nur in geringem Maße die Nachteile der Verbindungen aus dem Stand der Technik zeigen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verbindungen der Formel I' diese Aufgabe hervorragend lösen und die Herstellung von flüssigkristallinen Medien mit sehr hohem spezifischen Widerstand und gleichzeitig vorteilhaften elektrooptischen Eigenschaften ermöglichen. Die Verbindungen der Formel I' zeigen völlig überraschend eine hervorragende Löslichkeit in vielen Flüssigkristallbasismaterialien verschiedenster Substanzklassen selbst bei -20 °C.

Die Verbindungen der Formel I' stellen somit sehr attraktive Komponenten für flüssigkristalline Medien für elektrooptische Anwendungen dar, wobei die folgenden besonders vorteilhaften Punkte herausgestellt werden können:

(a) niedrige Schmelzpunkte, wodurch die Formulierung niedrig schmelzender Medien ermöglicht wird;

(b) hohe Klärpunkte und ein außerordenlich breiter nematischer Bereich, wodurch die Formulierung von Medien mit breiten nematischen Bereichen ermöglicht wird;

(c) geringe Tendenz zur Ausbildung smektischer Phasen in Kombination mit nematischen Materialien mit positiver dielektrischer Anisotropie;

(d) hervorragende Löslichkeit in nematischen Materialien mit positiver dielektrischer Anisotropie;

(e) die Eigenschaft, den Klärpunkt weiter zu erhöhen bei Zumischen zu Medien enthaltend dielektrisch positive nematische Materialien und eine hochklärende Komponente;

(f) höhere Doppelbrechung im Vergleich zu bekannten Materialien mit ähnlichen thermischen und Viskositäts-Eigenschaften;

(g) sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung;

(h) gute chemische und photochemische Stabilität.

Die attraktive Kombination dieser Eigenschaften ermöglicht die Formulierung von flüssigkristallinen Medien, die denen aus dem Stand der Technik überlegen sind.

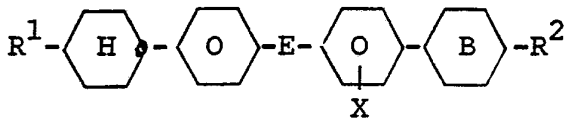
Die Bereitstellung der Verbindungen der Formel I' verbreitert weiterhin die Palette der unter verschiedenen technologischen Aspekten zur Herstellung nematischer Medien bereitstehender Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I' haben ein breites Anwendungsgebiet. Vorzugsweise werden sie zu Basismaterialien aus anderen Substanzklassen zugegeben um den Klärpunkt anzuheben ohne andere relevante physikalische Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen.

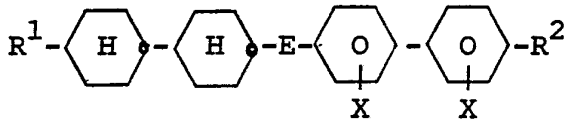
Die Verbindungen der Formel I' sind farblos und bilden in einem für die elektrooptische Anwendung günstig gelegenen Temperaturbereich nematische Mesophasen. Sie sind chemisch und gegenüber Hitze und Licht sehr stabil.

Die Erfindung betrifft somit auch die Verbindungen der Formel I' und deren Verwendung als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Die Erfindung betrifft auch flüssigkristalline Medien, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel I' enthalten und Flüssigkristall-Anzeigen; insbesondere elektro-optische Anzeigen, die derartige Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I' umfassen solche der bevorzugten Teilformeln Ib und Ic:

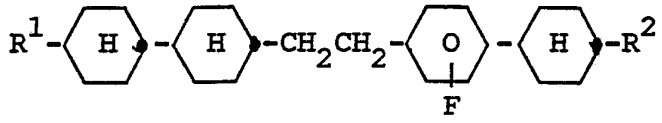


Ib

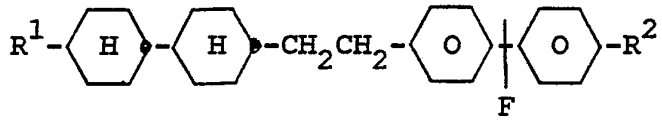


Ic

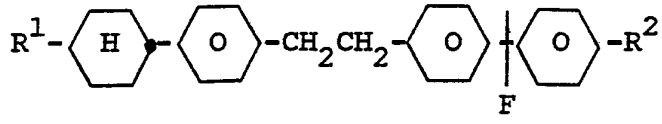
sowie I'a bis I'f:



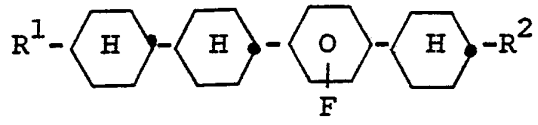
I'a



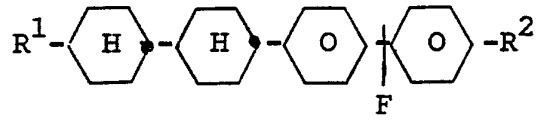
I'b



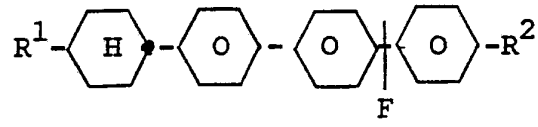
I'c



I'd



I'e



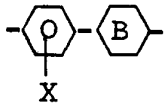
I'f

In den Verbindungen dieser Formeln bedeuten R^1 und R^2 vorzugsweise Alkyl oder Alkylgruppen, worin eine CH_2-Gruppe durch O ersetzt ist (Oxaalkyl oder Alkoxy).

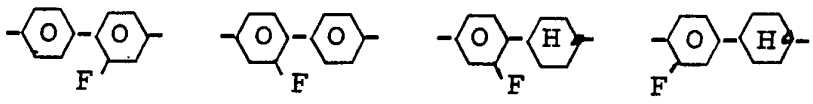
Falls R^1 und/oder R^2 Alkyl und/oder Alkoxy bedeuten, sind diese Reste geradkettig oder verzweigt. Vorzugsweise sind diese Reste geradkettig und haben 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeuten sonst vorzugsweise Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Methoxy, Octoxy oder Nonoxy.

Oxaalkyl ist vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= ethoxymethyl) or 3-oxybutyl (= 2-methoxyethyl), 2-, 3- or 4-oxapentyl, 2-, 3-, 4- or 5-oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- or 6-oxaheptyl or 2-, 3-, 4-, 5-, 6- or 7-oxaoctyl.

Ring A ist vorzugsweise trans-1,4-Cyclohexylen.



ist vorzugsweise eines der Rinsysteme 1 bis 4

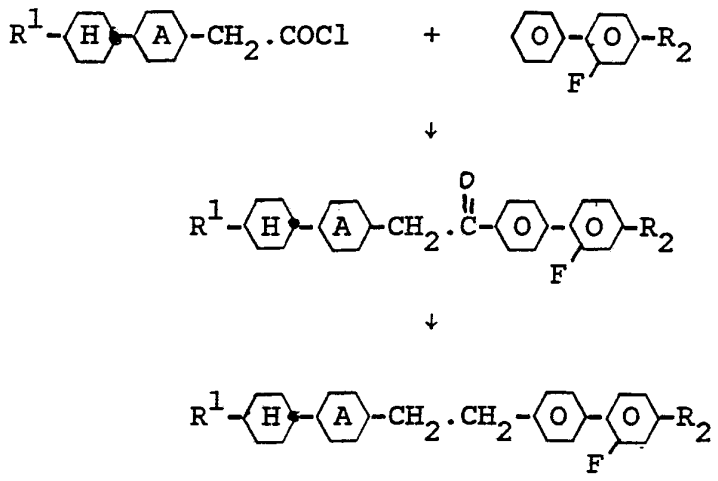


1 2 3 4

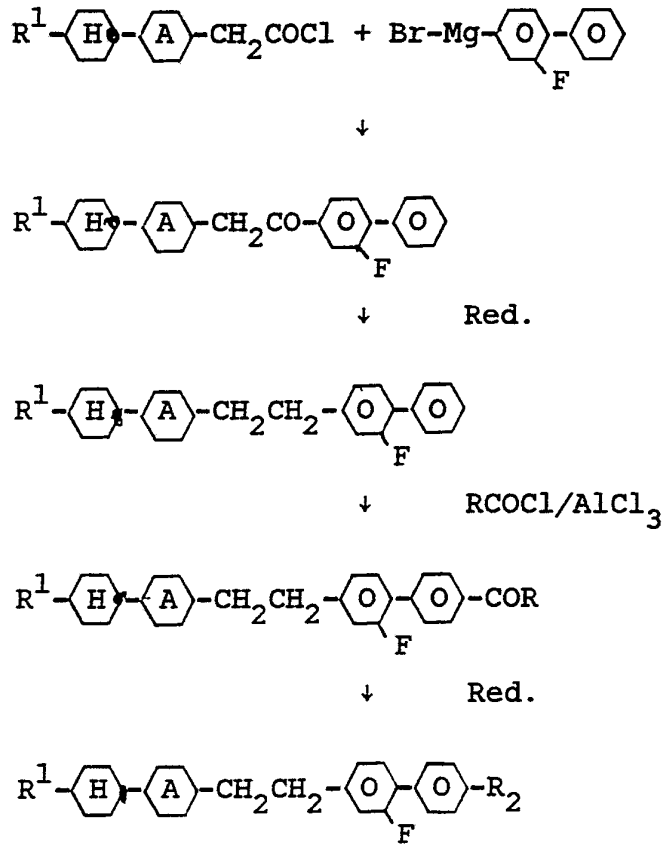
Systeme 1, 2 und 3 und insbesondere 1 sind bevorzugt.

Die Verbindungen der Formel I' können nach bekannten Standardmethoden hergestellt werden. Bevorzugte Synthesen sind im folgenden aufgezeigt:

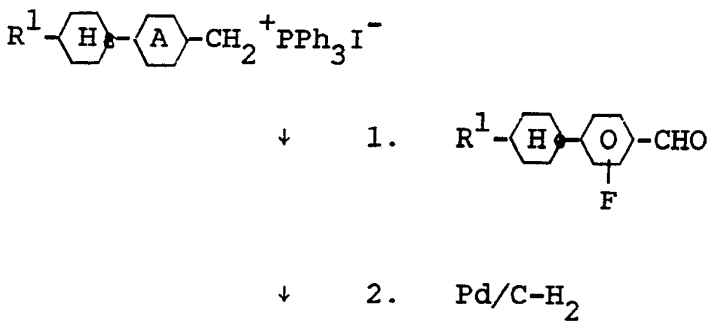
Schema A:



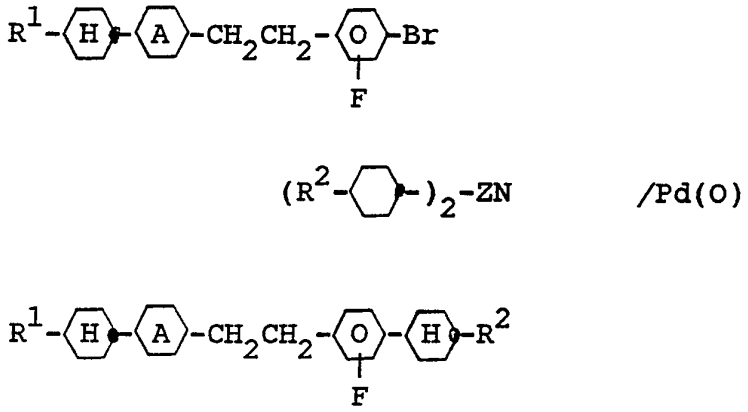
Schema B:



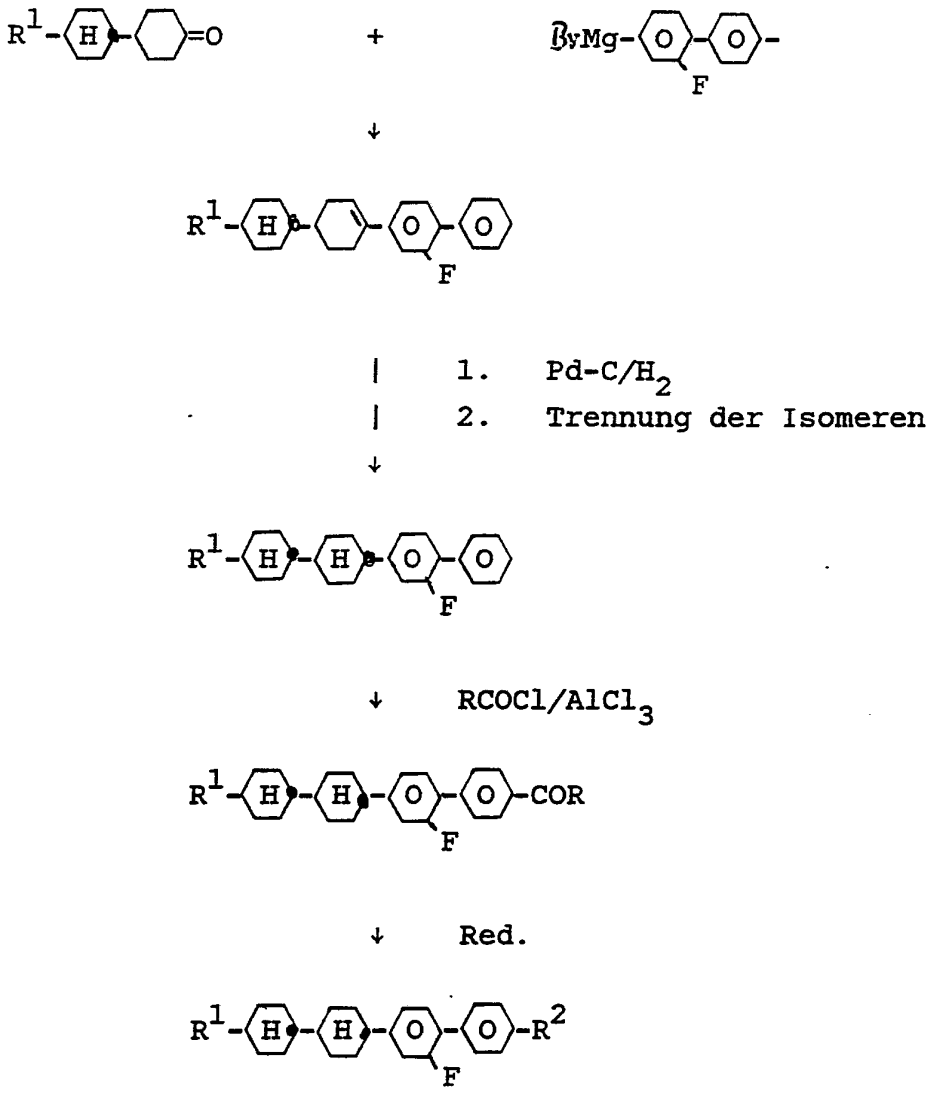
Schema C:



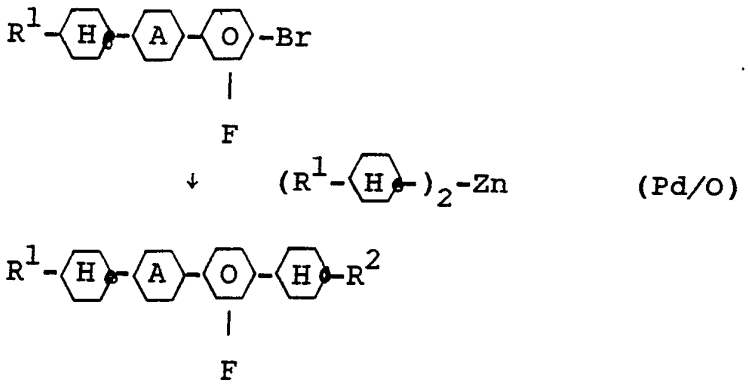
Schema D:



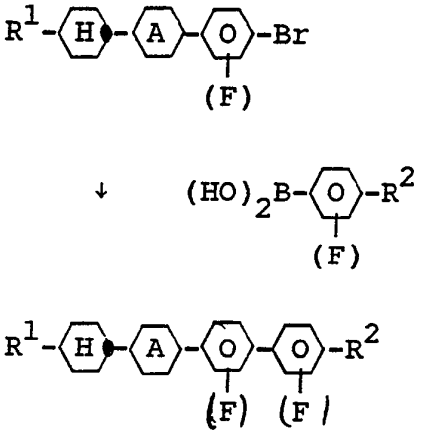
Schema E:


R1-H-=O
+
βγMg-O-O-
F
R1-H-O-O-
F
1. Pd-C/H2
2. Trennung der Isomeren
R1-H-H-O-O-
F
RCOCl/AlCl3
R1-H-H-O-O-COR
F
Red.
R1-H-H-O-O-R2
F

Schema F:



Schema G:



Alle Schnitte ebenso wie die Reaktionsverbindungen sind dem Fachmann bekannt. Die Ausgangsmaterialien sind bekannt (z.B. DE-OS 33 17 597, E. Poetsch, Kontakte/Darmstadt 1988 (2), S. 15-28) oder können in einfacher Weise in Analogie zu bekannten Materialien hergestellt werden.

Es versteht sich von selbst, daß die erfindungsgemäßen Mischungen, die vorzugsweise im wesentlichen aus den für die Komponente A bis C angegebenen bevorzugten Verbin-

dungen bestehen, gegebenenfalls auch noch weitere, hier nicht explizit genannte Verbindungen enthalten können. In vielen Fällen resultieren jedoch dann ungünstigere Eigenschaften. Der Fachmann kann leicht feststellen, ob und ggf. in welchen Mengen weitere Verbindungen zum Einsatz kommen können.

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

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

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_B eine smektisch B, N eine nematische und I die isotrope Phase. V_{10} bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,5-fachen Wert von V_{10}. Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den Brechungsindex. $\Delta\varepsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp}$, wobei $\varepsilon_{||}$ die Dielektrizitäts-

konstante parallel zu den Moleküllängsachsen und $\varepsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem d · Δn-Wert von 0,5) bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20 °C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

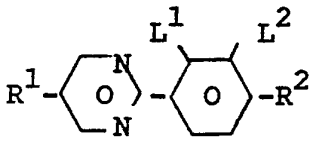
Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor und nachstehend sind alle Temperaturen in °C angegeben. Die Prozentzahlen sind Gewichtsprozente.

In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Rest C_nH_{2n+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1, R^2, L^1 und L^2:

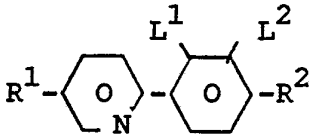
Code für R^1, R^2, L^1, L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H

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

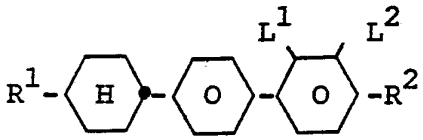
Tabelle A:



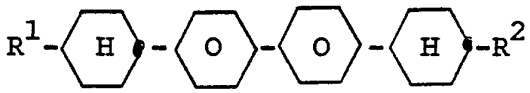
PYP



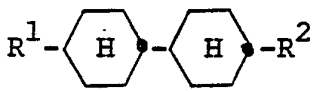
PYRP



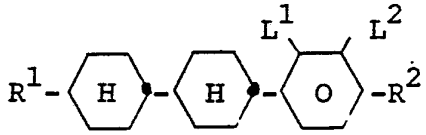
BCH



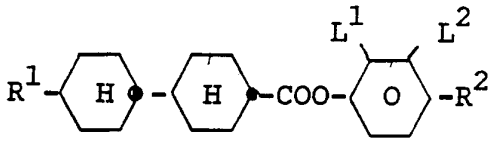
CBC



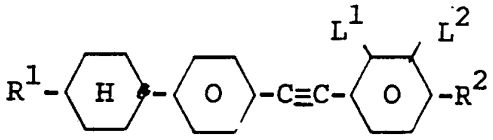
CCH



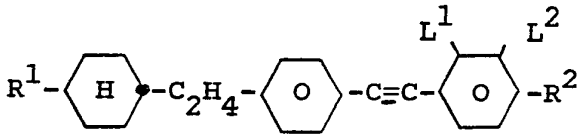
CCP



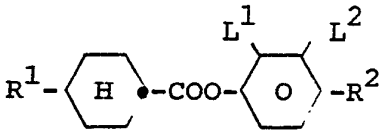
CP



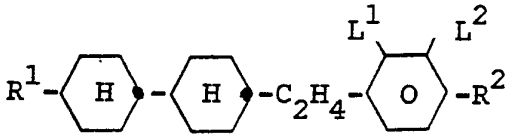
CPTP



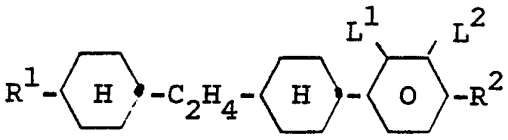
CEPTP



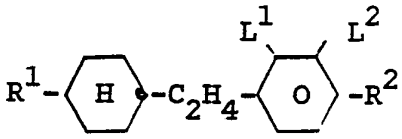
D



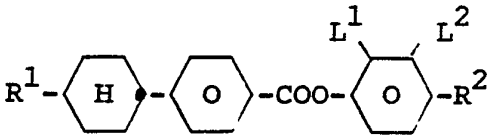
ECCP



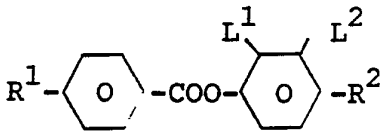
CECP



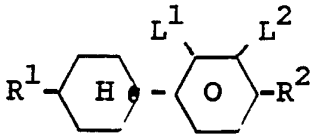
EPCH



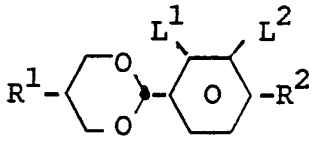
HP



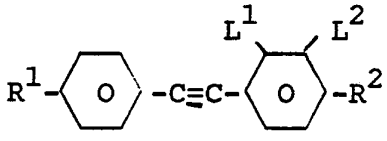
ME



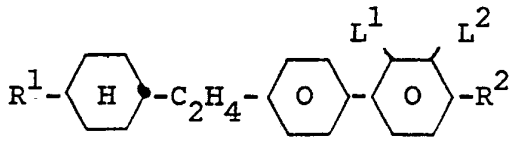
PCH



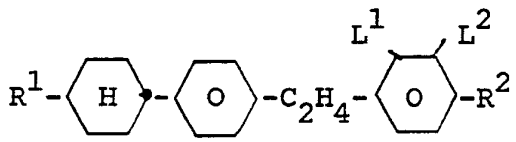
PDX



PTP



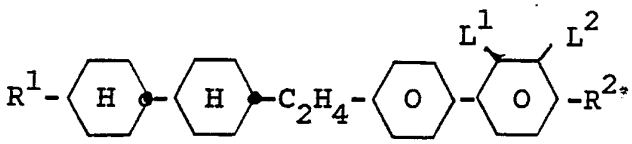
BECH



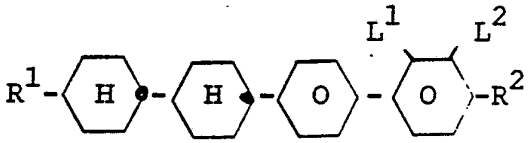
EBCH



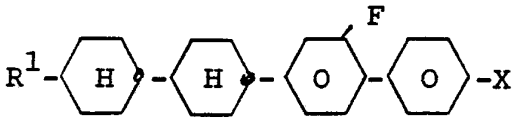
CPC



CCEB

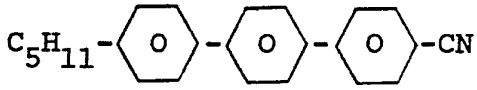


CCB

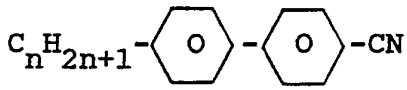


CCB-n.FX

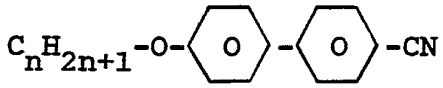
Tabelle B:



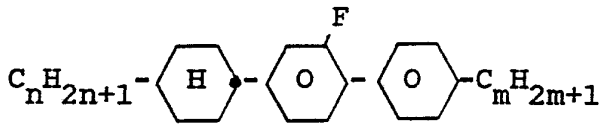
T15



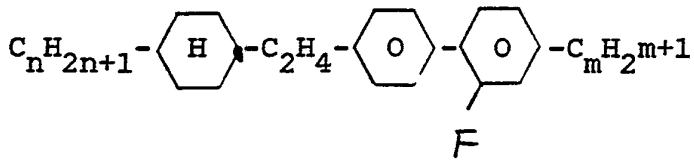
K3n



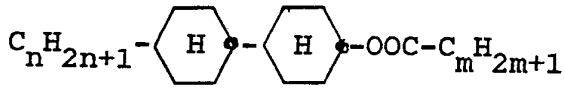
M3n



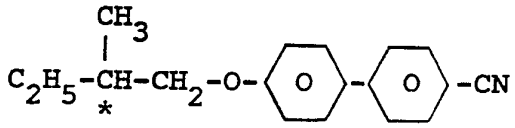
BCH-n.Fm



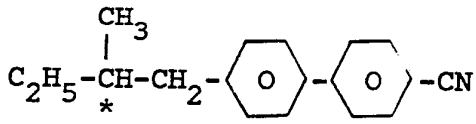
Inm



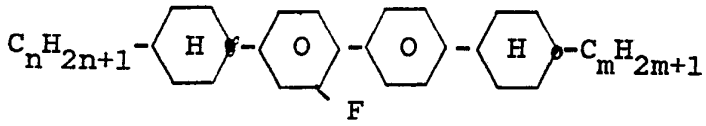
C-nm



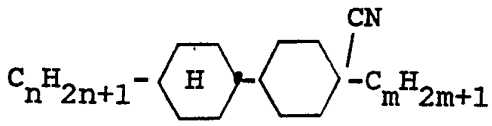
C15



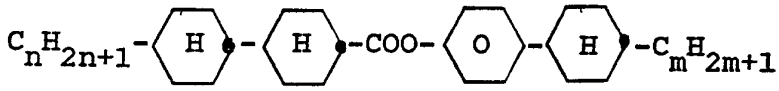
CB15



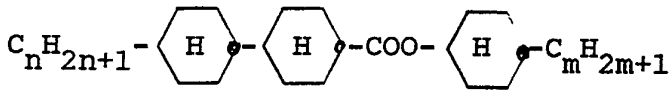
CBC-nmF



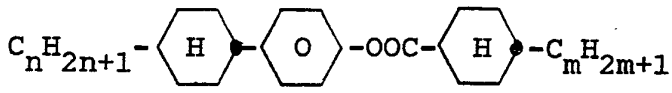
CCN-nm



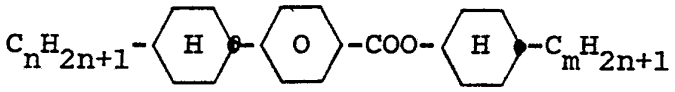
CCPC-nm



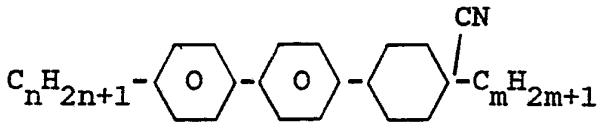
CH-nm



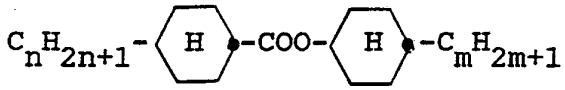
HD-nm



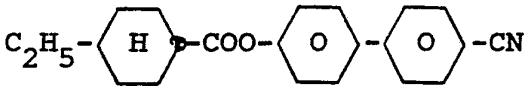
HH-nm



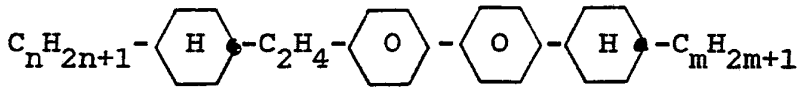
NCB-nm



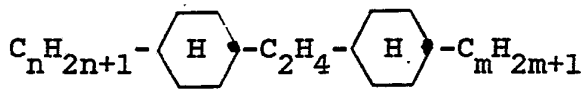
OS-nm



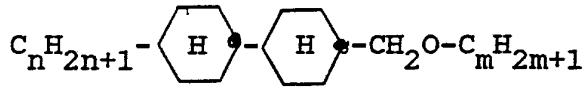
CHE



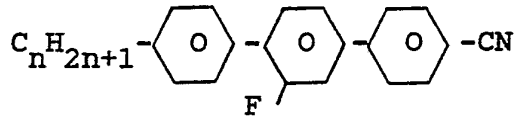
ECBC-nm



ECCH-nm



CCH-n1Em



T-nFn

Die in den Tabellen A und B aufgeführten Verbindungen sind bevorzugte Komponenten erfindungsgemäßer Medien. Besonders bevorzugt sind Verbindungen mit R^2 = F, Cl, CF_3, OCF_3 oder $OCHF_2$. L^2 ist H oder F und vorzugsweise F. L^1 ist vorzugsweise H.

Beispiel 1

Eine nematische Flüssigkristallmischung A bestehend aus

9.1 %	1-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-(4'-ethyl-2'-fluorobiphenyl)ethan
9.1 %	1-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-(4'-pentyl-2'-fluorobiphenyl)ethan
9.1 %	1-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-(4'-ethyl-2'-fluorobiphenyl)ethan
14.95 %	trans,trans-4-propyl-4'-propoxycyclohexyl cyclohexan
22.59 %	1-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-(p-cyanophenyl)-ethan
5.21 %	2-p-cyanophenyl-5-propyl-1, 3-dioxan
4.99 %	4-cyano-3-fluorophenyl p-propylbenzoat
9.93 %	4-pentyl-2-fluorophenyl trans, trans 4-pentylcyclohexyl cyclohexane-4'-carboxylat
4.97 %	4,4'-bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorobiphenyl
5.04 %	4,4'-bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluorobiphenyl
5.01 %	4-(trans-4-pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorobiphenyl

zeigt: N-I 93.4 °C

η^{20} 24.6 mPa.s

V_{th} 2.12 v (180 °C twist 7 µm Zelle)

Gibt man zu dieser Mischung A 5 % 1-[trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-[p-(trans-4-n-propyl-cyclohexyl)-phenyl]-ethan [K 60 S 233 N 261 I] erhält man die erfindungsgemäße Michung B mit folgenden Parametern:

N-I 103.2 °C

η20 24.5 mPa.s

Diese Mischung eignet sich gut für STN-Displays.

Im folgenden ist die Zusammensetzung der Mischungen der Beispiele 2 bis 11 angegeben, wobei die einzelnen Verbindungen wie folgt codiert sind:

PCH-301:	trans-1-p-Methoxyphenyl-4-propylcyclohexan
CCH-301:	trans,trans-4-Methoxy-4'-propylcyclohexyl-cyclohexan
CBC-33F:	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl
CBE-55F:	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-2-fluorbiphenyl
CBC-53F:	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclcohexyl)-2-fluorbiphenyl
CBC-33:	4,4'-Bis-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
CBC-55:	4,4'-Bis-(trans-4-pentylcyclohexyl)-biphenyl
CBC-53:	4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-4'-(trans-4-propylcyclohexyl)-biphenyl
ECCP-33:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-propylphenyl)-ethan
CCH-51F:	trans,trans-4-Fluormethyl-4'-pentylcyclo-hexylcyclohexan
CCH-31F:	trans,trans-4-Fluormethyl-4'-propylcyclo-hexylcyclohexan
PTP-102:	4-Methyl-4'-ethoxy-tolan
PTP-201:	4-Methoxy-4'-ethyl-tolan
CPTP-301:	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-methoxy-tolan

CPTP-302:	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-ethoxy-tolan
CPTP-303:	4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-4'-propoxy-tolan
PCH-5F:	trans-1-p-Fluorphenyl-4-pentylcyclohexan
PCH-6F:	trans-1-p-Fluorphenyl-4-hexylcyclohexan
PCH-7F:	trans-1-p-Fluorphenyl-4-heptylcyclohexan
EPCH-20CF_3:	1-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
EPCH-30CF_3:	1-(trans-4-Propylcyclohexyl)-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
EPCH-50CF_3:	1-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
EPCH-70CF_3:	1-(trans-4-Heptylcyclohexyl)-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
PCH-30CF_3:	trans-1-p-Trifluormethoxyphenyl-4-propyl-cyclohexan
PCH-50CF_3:	trans-1-p-Trifluormethoxyphenyl-4-pentyl-cyclohexan
ECCP-30CF_3:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
ECCP-50CF_3:	1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-trifluormethoxyphenyl)-ethan
CCP-20CF_3:	p-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-trifluormethoxybenzol
CCP-30CF_3:	p-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-trifluormethoxybenzol
CCP-40CF_3:	p-[trans-4-(trans-4-Butylcyclohexyl)-cyclohexyl]-trifluormethoxybenzol
CCP-50CF_3:	p-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-trifluormethoxybenzol
BCH-30CF_3:	4-Trifluormethoxy-4'-(trans-4-propyl-cyclohexyl)-biphenyl

ECCP-3F.F:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(3,4-difluorphenyl)-ethan
ECCP-5F.F:	1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(3,4-difluorphenyl)-ethan
CCP-3F.F:	4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1,2-difluorbenzol
CCP-5F.F:	4-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-1,2-difluorbenzol
CCP-3F:	4-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-fluorbenzol
ECCP-3F:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-fluorphenyl)-ethan
ECCP-5F:	1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-fluorphenyl)-ethan
CP-3F:	trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-fluorphenylester)
CP-5F:	trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexancarbonsäure-(p-fluorphenylester)
PYP-5F:	2-p-Fluorphenyl-5-pentylpyrimidin
PYP-6F:	2-p-Fluorphenyl-5-hexylpyrimidin
PYP-7F:	2-p-Fluorphenyl-5-heptylpyrimidin
PYP-30CF_3:	2-p-Trifluormethoxyphenyl-5-propylpyrimidin
PYP-50CF_3:	2-p-Trifluormethoxyphenyl-5-pentylpyrimidin
PYP-70CF_3:	2-p-Trifluormethoxyphenyl-5-heptylpyrimidin
PCH-3:	p-trans-4-Propylcyclohexyl-benzonitril
PCH-4:	p-trans-4-Butylcyclohexyl-benzonitril
PCH-5:	p-trans-4-Pentylcyclohexyl-benzonitril
ECCP-3:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-cyanphenyl)-ethan
ECCP-3CF_3:	1-[trans-4-(trans-4-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-trifluormethylphenyl)-ethan
ECCP-5CF_3:	1-[trans-4-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-(p-trifluormethylphenyl)-ethan

PYP-5N.F:	2-(3-Fluor-4-cyanphenyl)-5-pentylpyrimidin
PYP-7N.F:	2-(3-Fluor-4-cyanphenyl)-5-heptylpyrimidin
PCH-30CF_2:	trans-1-p-Difluormethoxyphenyl-4-propyl-cyclohexan
PCH-50CF_2:	trans-1-p-Difluormethoxyphenyl-4-pentyl-cyclohexan
PCH-3-0CF_2:	trans-1-p-Difluormethoxyphenyl-4-propyl-cyclohexan
CCEPC-33:	1-[trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-[p-(trans-4-n-propylcyclo-hexyl)-phenyl]-ethan
CCEPC-33F:	1-[trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-2-[4-(trans-4-n-propylcyclo-hexyl)-2-fluorphenyl]-ethan
CCPC-33:	1-[trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-4-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-benzol
CCPC-23:	1-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-4-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-benzol
CCPEC-33:	1-[trans-4-(trans-4-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexyl]-4-[2-(trans-4-n-propylcyclo-hexylethyl)-benzol
CCPEC-23:	1-[trans-4-(trans-4-Ethylcyclohexyl)-cyclohexyl]-4-[2-(trans-4-n-propylcyclo-hexylethyl)-benzol
CECPC-33:	1-[trans-4-(2-trans-4-n-Propylcyclohexyl-ethyl)-cyclohexyl]-4-(trans-4-n-propyl-cyclohexyl)-benzol

Beispiel 2	
PCH-301	10.00
PCH-7F	4.00
EPCH-30CF_3	9.00
EPCH-7OCF_3	5.00
CCP-30CF_3	13.00
CCP-50CF_3	12.00
ECCP-30CF_3	12.00
ECCP-50CF_3	8.00
ECCP-3F.F	12.00
ECCP-3F	8.00
CCEPC-33	5.00
CCEPC-33F	2.00

Beispiel 3	
PCH-30CF_2	9.00
PCH-50CF_2	8.00
PCH-50CF_2	9.00
CCH-301	7.00
CCP-30CF_3	13.00
CCP-50CF_3	12.00
ECCP-30CF_3	8.00
ECCP-50CF_3	6.00
ECCP-3F.F	9.00
ECCP-3F	6.00
CCEPC-33F	5.00
CCPEC-33	4.00
CCPEC-23	4.00

Beispiel 4	
CCH-301	7.00
PCH-5F	12.00
PCH-7F	9.00
CCP-30CF_3	13.00
CCP-50CF_3	12.00
ECCP-30CF_3	11.00
ECCP-50CF_3	8.00
ECCP-3F.F	12.00
ECCP-3F	7.00
CCEPC-33	6.00
CECPC-33	3.00

Beispiel 5	
PCH-5F	13.0
PCH-7F	10.0
CCP-30CF_3	13.0
CCP-40CF_3	11.0
CCP-50CF_3	12.0
ECCP-30CF_3	11.0
ECCP-50CF_3	8.0
ECCP-3F.F	9.0
ECCP-5F.F	6.0
CCEPC-33	3.0
CCPC-33	2.0
CCPC-23	2.0

Beispiel 6

PCH-5F	11.0
PCH-6F	4.0
PCH-7F	10.0
$CCP-20CF_3$	9.0
$CCP-30CF_3$	13.0
$CCP-40CF_3$	7.0
$CCP-50CF_3$	11.0
$ECCP-30CF_3$	10.0
$ECCP-50CF_3$	8.0
ECCP-3F.F	8.0
CBC-33F	3.0
CCEPC-33	3.0
CBC-55F	3.0

Beispiel 7

PCH-3	16.00
PCH-301	8.00
$CCP-30CF_3$	9.00
$CCP-50CF_3$	8.00
$ECCP-30CF_3$	8.00
$ECCP-50CF_3$	7.00
ECCP-3F.F	7.00
ECCP-3F	6.00
$ECCP-3CF_3$	7.00
$BCH-30CF_3$	5.00
PTP-102	4.00
PTP-201	4.00
CPTP-301	2.00
CPTP-302	2.00
CPTP-303	3.00
CCEPC-33	2.00

Beispiel 8

PCH-5F	13.0
PCH-7F	10.0
$CCP-30CF_3$	13.0
$CCP-40CF_3$	11.0
$CCP-50CF_3$	12.0
$ECCP-30CF_3$	11.0
$ECCP-50CF_3$	8.0
CCP-3F.F	9.0
CCP-5F.F	6.0
CBC-33F	3.0
CCEPC-33F	2.0
CBC-55F	2.0

Beispiel 9

PCH-5F	11.0
PCH-6F	4.0
PCH-7F	10.0
$CCP-20CF_3$	9.0
$CCP-30CF_3$	13.0
$CCP-40CF_3$	7.0
$CCP-50CF_3$	11.0
CCP-3F.F	10.0
CCP-5F.F	8.0
CCP-3F	8.0
CBC-33F	3.0
CCEPC-33	3.0
CBC-55F	3.0

Beispiel 10

PCH-3	16.00
PCH-301	8.00
CCP-30CF_3	9.00
CCP-50CF_3	8.00
CCP-3F.F	8.00
CCP-5F.F	7.00
ECCP-3F.F	7.00
CCP-3F	6.00
ECCP-3CF_3	7.00
BCH-30CF_3	5.00
PTP-102	4.00
PTP-201	4.00
CPTP-301	2.00
CPTP-302	2.00
CPTP-303	3.00
CCEPC-33	2.00

Beispiel 11

PCH-3	10.00
PCH-5F	18.00
PCH-6F	14.00
PCH-7F	10.00
CCP-3F.F	9.00
CCP-5F.F	7.00
CBC-33	5.00
CBC-53	6.00
CBC-55	5.00
CBC-33F	5.00
CCEPC-33	6.00
CBC-55F	5.00

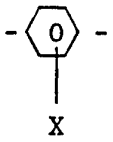
Beispiel 12

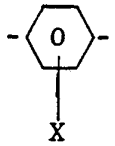
Das nach Schema C erhaltene 1-(trans,trans-4-n-Propyl-bicyclohexyl)-2-[4-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-3-fluorphenyl]-ethen wird an Pd/C bei Normaldruck hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man

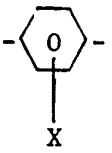
1-(trans,trans-4-n-Propylbicyclohexyl)-2-[4-(trans-4-n-propylcyclohexyl)-3-fluorphenyl)-ethan.

Beispiele 13 bis 27:

Die folgenden Verbindungen der Formel I' erhält man gemäß den o.a. Syntheseschemata:

	R^1	R^2	A	B	
(13)	ethyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(14)	n-pentyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(15)	n-propyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(16)	n-propyl	n-pentyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(17)	ethyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				

	R^1	R^2	A	B	
(18)	n-propyl	ethyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(19)	n-pentyl	ethyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(20)	n-pentyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(21)	n-propyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(22)	n-propyl	n-proypl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(23)	n-propyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				

	R^1	R^2	A	B	
(24)	ethyl	n-propyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(25)	n-propyl	ethyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(26)	n-pentyl	ethyl			
	(a) r = 1				
	(b) r = 0				
(27)	n-pentyl	n-propyl			

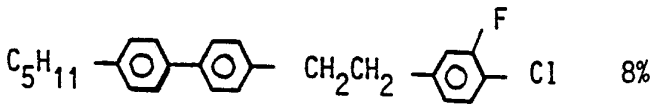
Beispiel 28

D-3CL.F	7.87%
D-5CL.F	7.87%
CP-3CL.F	10.58 %
CP-5CL.F	8.68 %
K6	8%
K9	5%
PCH 302	12%

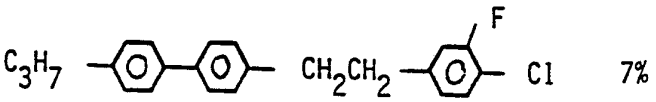
N-I	89°C
Δn	0.133
η_{20}	23.4 cSt
$\Delta\varepsilon$	6.48
$\Delta\varepsilon/\varepsilon_\perp$	1.25

CCEPC 33 8%

CCEPC 35 8%

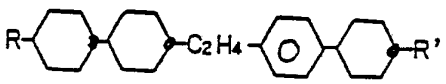


8%



7%

D-302FF 9

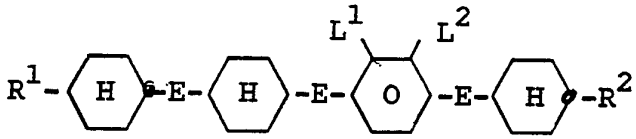


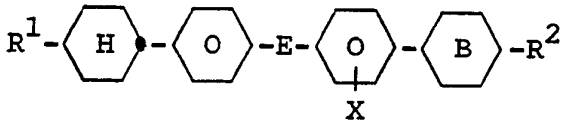
CCEPC

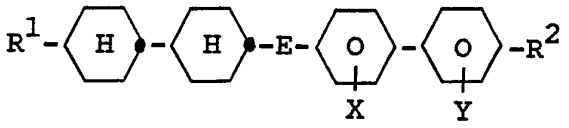
R	R'	
C_3H_7	C_3H_7	K 45 S 235 N 264 I
C_3H_7	C_5H_{11}	K 50 S 249 N 259 I
C_5H_{11}	C_3H_7	K 37 S 254 N 259 I

Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium mit hohem spezifischem Widerstand auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit einer dielektrischen Anisotropie von über +1.5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formel Ia, Ib und Ic enthält

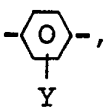

Ia


Ib


Ic

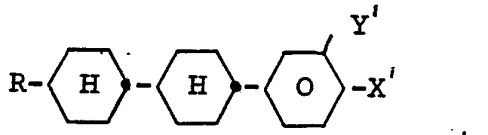
worin

die Reste E jeweils eine Einfachbindung oder einer der Reste E auch $-CH_2CH_2-$, und L^1 und L^2 H oder einer der Reste L^1 und L^2 auch Fluor bedeuten kann,

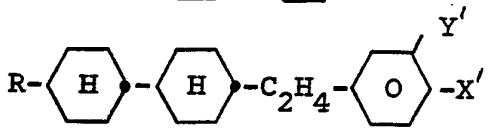
Ring B  oder ,

R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander n-Alkyl, worin auch eine CH_2-Gruppe durch -O-, -CHHal-, $-CHal_2$- oder -CH=CH- ersetzt sein kann, und X und Y unabhängig H oder F bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens einer der im Molekül der Formel Ib und Ic vorhandenen Reste X und Y F bedeutet.

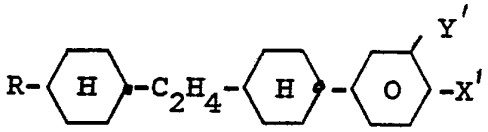
2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II, III und IV enthält:



II



III



IV

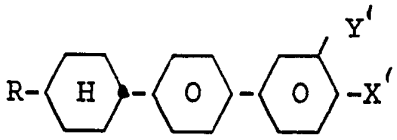
worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

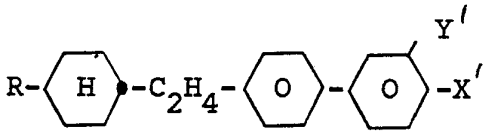
R Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit bis zu 7 C-Atomen,

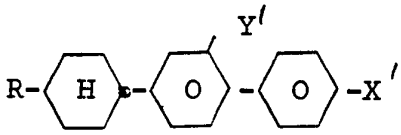
X' F, Cl, CF_3 oder OCF_3,

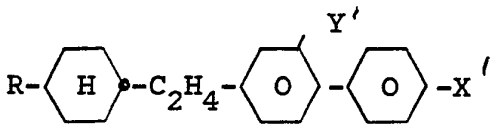
Y' H oder F.

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


V


VI


VII


VIII

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

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

5. Verwendung des flüssigkristallinen Medium nach Anspruch 1 für elektrooptische Zwecke.

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

7. Anzeige nach Anspruch 6 mit

- zwei planparallelen Trägerplatten, die mit einer Umrandung eine Zelle bilden und

- integrierten nicht-linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte auf den Trägerplatten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01359

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

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

Int. Cl.[5] C 09 K 19/30, C 02 F 1/137

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System [8]	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C 09 K 19/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	EP, A, 0365962 (MERCK) 2 May 1990 , see page 3, lines 17-44, page 7, lines 25,45; page 8, lines 45-46; page 9, lines 10,20 --	1,2,3,5-7
X	EP, A, 0084974 (CHISSO) 3 August 1983, see page 4, lines 9-23; claims 1-8 --	1
Y	EP, A, 0125563 (MERCK) 21 November 1984, see page 1, page 2, lines 22-28; page 3, lines 18-32; page 5, line 25; example 7; claims 1-5 --	1,2,5-6
Y	EP, A, 0133489 (MERCK) 27 February 1985, see page 1, page 3, lines 11-28; page 4; page 5; page 10, lines 17-29; claims --	1,5,6
Y	WO, A, 89/08689 (MERCK) 21 September 1989, see pages 1,2; page 3, lines 19-31; page 6, lines 7-22; page 8, lines 1-12; page 9, lines 4-15, 20-25; page 10; page 14, lines 16,20; page 16, line 16; page 25, lines 4-10; claims 1-9 --	1,5,6

* Special categories of cited documents: [10]

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

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

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

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

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
6 December 1990 (06.12.90)	7 February 1991 (07.02.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

International Application No. PCT/EP 90/01359

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	DE, A, 3410733 (MERCK) 3 October 1985, see claims 1-6; page 8, line 22; page 22, line 32; page 24, lines 1-14; example 2	1,5,6
X	WO, A, 88/09360 (MERCK) 1st December 1988, see pages 3-6; example 10; claims 1-8	1,3,5,6
X	EP, A, 0256636 (SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 24 February 1988, see pages 3,4; page 8, lines 17-39; example 1	1,5,6
A	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30 December 1986, see claims 1-9	1,5,6

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9001359 SA 40557

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/01/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0365962	02-05-90	DE-A- 3923044	26-04-90
		WO-A- 9004623	03-05-90
		EP-A- 0394419	31-10-90
EP-A- 0084974	03-08-83	JP-A,B,C58126821	28-07-83
		JP-A,B 58140028	19-08-83
		JP-A- 58152826	10-09-83
		JP-A- 58172324	11-10-83
		JP-A,B,C58172325	11-10-83
		JP-A,B,C58194822	12-11-83
		JP-A,B,C58203922	28-11-83
		JP-A,B 59007122	14-01-84
		JP-A- 59007123	14-01-84
		US-A- 4477369	16-10-84
EP-A- 0125563	21-11-84	DE-A- 3317597	15-11-84
		JP-A- 59225129	18-12-84
		US-A- 4606845	19-08-86
		US-A- 4724097	09-02-88
EP-A- 0133489	27-02-85	CH-A- 655089	27-03-86
		DE-A- 3410734	03-10-85
		DE-A- 3468860	25-02-88
		JP-A- 60199840	09-10-85
		US-A- 4637897	20-01-87
		CA-A- 1259628	19-09-89
WO-A- 8908689	21-09-89	DE-A- 3807863	21-09-89
		EP-A- 0357727	14-03-90
DE-A- 3410733	03-10-85	DE-A- 3508425	11-09-86
		JP-A- 60222431	07-11-85
WO-A- 8809360	01-12-88	EP-A- 0317587	31-05-89
		JP-T- 1503306	09-11-89
EP-A- 0256636	24-02-88	GB-A,B 2193209	03-02-88
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9001359 SA 40557

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 04/01/91
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0205998		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/01359

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

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

Int.Cl.[5] C 09 K 19/30, C 02 F 1/137

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 09 K 19/00

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

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	EP, A, 0365962 (MERCK) 2. Mai 1990 siehe Seite 3, Zeilen 17-44, Seite 7, Zeilen 25,45; Seite 8, Zeilen 45-46; Seite 9, Zeilen 10,20 --	1,2,3,5-7
X	EP, A, 0084974 (CHISSO) 3. August 1983 siehe Seite 4, Zeilen 9-23; Ansprüche 1-8 --	1
Y	EP, A, 0125563 (MERCK) 21. November 1984 siehe Seite 1, Seite 2, Zeilen 22-28; Seite 3, Zeilen 18-32; Seite 5, Zeile 25; Beispiel 7; Ansprüche 1-5 --	1,2,5-6
Y	EP, A, 0133489 (MERCK) 27. Februar 1985 siehe Seite 1, Seite 3, Zeilen 11-28; Seite 4; Seite 5; Seite 10, Zeilen 17-29; Ansprüche --	1,5,6

./.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

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

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

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

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

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

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

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

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Dezember 1990	07. 02. 91
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	Alfredo Prein

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO, A, 89/08689 (MERCK) 21. September 1989 siehe Seiten 1,2; Seite 3, Zeilen 19-31; Seite 6, Zeilen 7-22; Seite 8, Zeilen 1-12; Seite 9, Zeilen 4-15,20-25; Seite 10; Seite 14, Zeilen 16,20; Seite 16, Zeile 16; Seite 25, Zeilen 4-10; Ansprüche 1-9	1,5,6
	--	
X	DE, A, 3410733 (MERCK) 3. Oktober 1985 siehe Ansprüche 1-6; Seite 8, Zeile 22; Seite 22, Zeile 32; Seite 24, Zeilen 1-14; Beispiel 2	1,5,6
	--	
X	WO, A, 88/09360 (MERCK) 1. Dezember 1988 siehe Seiten 3-6; Beispiel 10; Ansprüche 1-8	1,3,5,6
	--	
X	EP, A, 0256636 (SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE) 24. Februar 1988 siehe Seiten 3,4; Seite 8, Zeilen 17-39; Beispiel 1	1,5,6
	--	
A	EP, A, 0205998 (CHISSO) 30. Dezember 1986 siehe Ansprüche 1-9	1,5,6

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001359
SA 40557

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/01/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0365962	02-05-90	DE-A- 3923044	26-04-90
		WO-A- 9004623	03-05-90
		EP-A- 0394419	31-10-90
EP-A- 0084974	03-08-83	JP-A,B,C58126821	28-07-83
		JP-A,B 58140028	19-08-83
		JP-A- 58152826	10-09-83
		JP-A- 58172324	11-10-83
		JP-A,B,C58172325	11-10-83
		JP-A,B,C58194822	12-11-83
		JP-A,B,C58203922	28-11-83
		JP-A,B 59007122	14-01-84
		JP-A- 59007123	14-01-84
		US-A- 4477369	16-10-84
EP-A- 0125563	21-11-84	DE-A- 3317597	15-11-84
		JP-A- 59225129	18-12-84
		US-A- 4606845	19-08-86
		US-A- 4724097	09-02-88
EP-A- 0133489	27-02-85	CH-A- 655089	27-03-86
		DE-A- 3410734	03-10-85
		DE-A- 3468860	25-02-88
		JP-A- 60199840	09-10-85
		US-A- 4637897	20-01-87
		CA-A- 1259628	19-09-89
WO-A- 8908689	21-09-89	DE-A- 3807863	21-09-89
		EP-A- 0357727	14-03-90
DE-A- 3410733	03-10-85	DE-A- 3508425	11-09-86
		JP-A- 60222431	07-11-85
WO-A- 8809360	01-12-88	EP-A- 0317587	31-05-89
		JP-T- 1503306	09-11-89
EP-A- 0256636	24-02-88	GB-A,B 2193209	03-02-88
EP-A- 0205998	30-12-86	JP-A- 61282328	12-12-86

EPO FORM P0473

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001359
SA 40557

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 04/01/91
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0205998		US-A- 4917819	17-04-90
		US-A- 4797228	10-01-89

EPO FORM P0473