



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 199 19 348 B4 2009.11.05

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **199 19 348.7**
 (22) Anmelddatum: **28.04.1999**
 (43) Offenlegungstag: **04.11.1999**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **05.11.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C09K 19/12 (2006.01)**
C09K 19/44 (2006.01)
G02F 1/137 (2006.01)
G09F 9/35 (2006.01)

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

(66) Innere Priorität:
198 19 392.0 30.04.1998
198 43 582.7 23.09.1998

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

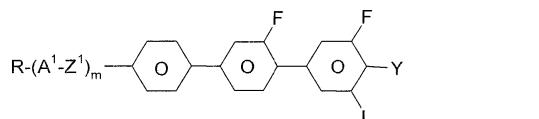
(72) Erfinder:
**Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim,
 DE; Schuler, Brigitte, 63762 Großostheim, DE;
 Poetsch, Eike, Dr., 64367 Mühlthal, DE; Reiffenrath,
 Volker, 64380 Roßdorf, DE; Tanaka, Yukiomi,
 Ayase, Kanagawa, JP**

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

DE	44 28 766	A1
DE	41 01 543	A1
EP	09 89 107	A1
EP	09 50 651	A1
EP	08 32 955	A1

(54) Bezeichnung: **Flüssigkristallines Medium**

(57) Hauptanspruch: Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,
 worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-,



-CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, A¹ (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, oder einen 1,4-Cyclohexylenrest,
 (b) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Pipe-

ridin-1,4-diy, Naphthalin-2,6-diy, Decahydronaphthalin-2,6-diy und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diy, wobei der Rest (a) ein- oder mehrfach durch CN, CH₃ oder F substituiert sein kann, Z¹ eine Einfachbindung, Y F oder Cl, L H oder F, und...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein flüssigkristallines Medium und dessen Verwendung für elektro-optische Zwecke.

[0002] Flüssige Kristalle werden vor allem als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften solcher Substanzen durch eine angelegte Spannung beeinflußt werden können. Elektro-optische 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 ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdrillt nematische Struktur.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0012] 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 Addressing of Television Liquid Crystal Displays, p. 145 ff, Paris]. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten. Insbesondere bei low-volt-Mischungen war es bisher nicht möglich, sehr hohe spezifische Widerstände zu realisieren. Weiterhin ist es wichtig, daß der spezifische Widerstand eine möglichst geringe Zunahme bei steigender Temperatur sowie nach Temperatur- und/oder UV-Belastung zeigt. Besonders nachteilig sind auch die Tieftemperatureigenschaften der Mischungen aus dem Stand der Technik. Gefordert wird, daß auch bei tiefen Temperaturen keine Kristallisation und/oder smektische Phasen auftreten und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität möglichst gering ist. Die MFK-Anzeigen aus dem Stand der Technik genügen somit nicht den heutigen Anforderungen.

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

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

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

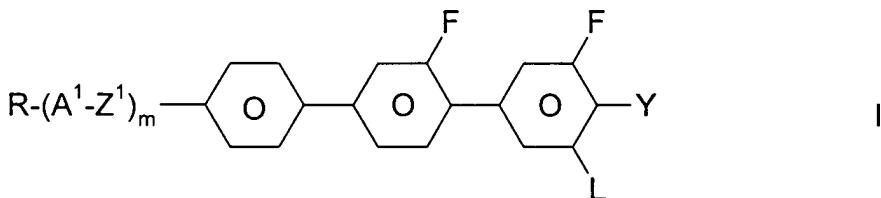
[0015] Mit den aus dem Stand der Technik zur Verfügung stehenden Medien ist es nicht möglich, diese Vorteile unter gleichzeitigem Erhalt der übrigen Parameter zu realisieren.

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

[0017] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Medien insbesondere für derartige MFK-, TN- oder STN-Anzeigen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig sehr hohe spezifische Widerstände und niedrige Schwellenspannungen und gleichzeitig niedrige Werte für die Rotationsviskosität γ_1 aufweisen.

[0018] Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäß Medien verwendet.

[0019] Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere

CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



-CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A¹ (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, oder einen 1,4-Cyclohexylenrest,

(b) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei der Rest (a) ein- oder mehrfach durch CN, CH_3 oder F substituiert sein kann,

Z¹ eine Einfachbindung,

Y F oder Cl

L H oder F, und

m 1

bedeutet,

und eine oder mehrere Verbindungen der Formel I enthält, worin

m 0

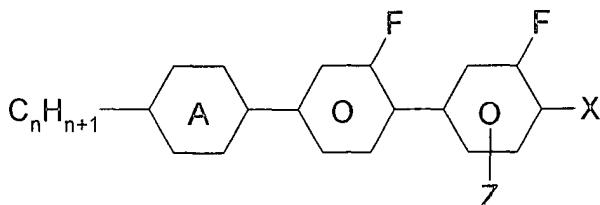
bedeutet,

und die anderen Parameter die oben gegebenen Bedeutungen haben.

[0020] Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristallinen Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

[0021] Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

[0022] Verbindungen der Formel



mit X = F, Cl, CF_3 , CHF_2 , OCHF_2 , OCF_3 , Z = H oder F und Ring A = 1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Phenylen sind bereits aus der WO 91/13850 bekannt.

[0023] Die Druckschrift DE 4428766 A1 offenbart u. a. fluorierte Terphenyle mit einer Fluorovinylethergruppe als Flüssigkristallkomponente. Die Druckschrift DE 4101543 A1 offenbart halogenierte Terphenyle. Die nicht vorveröffentlichten Druckschriften EP 0989107 A1 und EP 0950651 A1 offenbaren Terphenyl-Derivate die Halogensubstituenten aufweisen können. Die Druckschrift EP 0832955 A1 offenbart flüssigkristalline Medien, die als Komponente ein mehrfach fluoriertes Terphenyl-Derivat enthalten.

[0024] In den erfindungsgemäßen Medien enthaltend Verbindungen der Formel I ist Y F oder Cl, insbesondere F.

[0025] Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin L = F bedeutet.

[0026] Falls R einen Alkylrest und/oder einen Alkoxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.

[0027] Oxaalkyl bedeutet vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl.

[0028] Falls R einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2 bis 10 C-Atome und ist Vinyl, 1E-Alkenyl oder 3E-Alkenyl. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

[0029] Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxethyl, 2-Butyryloxethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxpropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.

[0030] Falls R einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte CH₂-Gruppe durch CO oder CO-O oder O-CO ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 4 bis 13 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl, 2-Acryloyloxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypentyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyloxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxy pentyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

[0031] Falls R einen einfach durch CN oder CF₃ substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder CF₃ ist in beliebiger Position.

[0032] Falls R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig und Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

[0033] Verbindungen der Formel I, die über für Polymerisationsreaktionen geeignete Flügelgruppen R verfügen, eignen sich zur Darstellung flüssigkristalliner Polymerer.

[0034] Verbindungen der Formel I mit verzweigten Flügelgruppen R können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

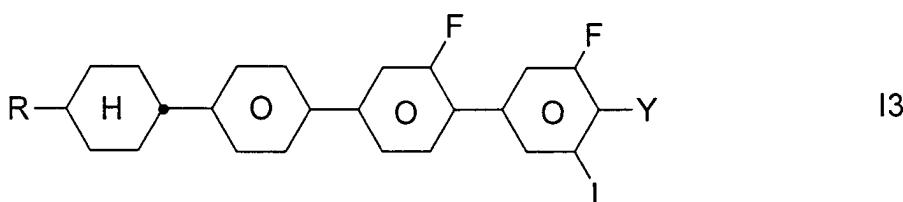
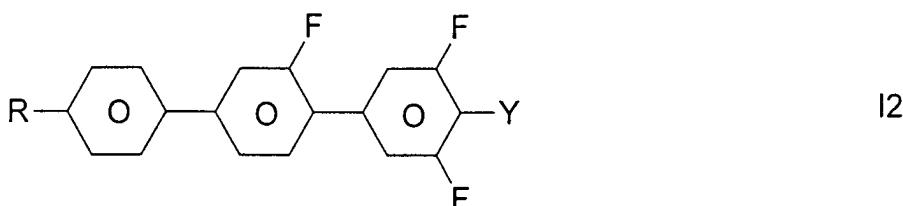
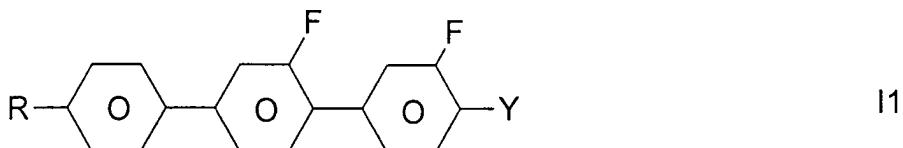
[0035] Verbindungen der Formel I mit S_A-Phasen eignen sich beispielsweise für thermisch adressierte Displays.

[0036] Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isopropanoxy, 2-Methylpropanoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

[0037] Falls R einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxyethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxypentyl, 6,6-Bis-carboxy-hexyl, 7,7-Bis-carboxy-heptyl, 8,8-Bis-carboxy-octyl, 9,9-Bis-carboxy-nonyl, 10,10-Bis-carboxy-decyl, Bis-(methoxycarbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbo-

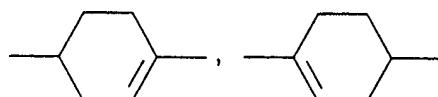
nyl)-ethyl, 3,3-Bis-(methoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(methoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(methoxycarbonyl)-pentyl, 6,6-Bis-(methoxycarbonyl)-hexyl, 7,7-Bis-(methoxycarbonyl)-heptyl, 8,8-Bis-(methoxycarbonyl)-octyl, Bis-(ethoxycarbonyl)methyl, 2,2-Bis-(ethoxycarbonyl)-ethyl, 3,3-Bis-(ethoxycarbonyl)-propyl, 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

[0038] Bevorzugt kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I1 bis I3 [L: H oder F]:



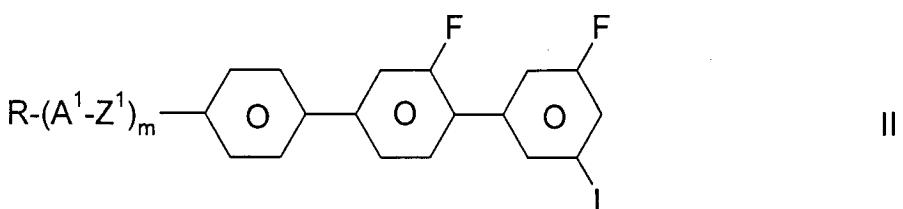
[0039] Insbesondere bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln I1 und I2.

[0040] Die 1,4-Cyclohexenylen-Gruppe hat vorzugsweise folgende Strukturen:

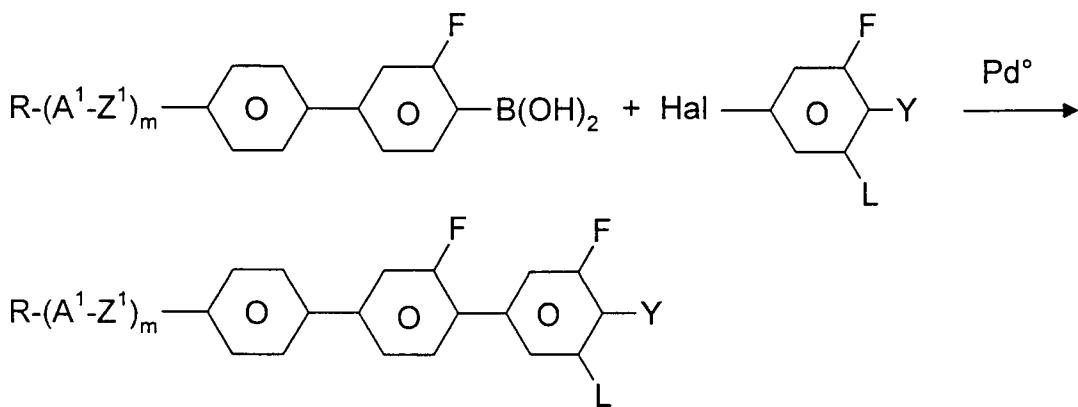


[0041] Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind, und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind. Dabei kann man auch von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten Gebrauch machen.

[0042] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können z. B. hergestellt werden, indem man eine Verbindung der Formel II,



worin R, A¹, Z¹, L und m die angegebene Bedeutung haben, metalliert und anschließend mit einem geeigneten Elektrophil umgesetzt oder durch Kopplungsreaktion wie folgt:



Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Medien für elektrooptische Zwecke.

[0043] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes.

[0044] Die erzielbaren Kombinationen aus Rotationsviskosität γ_1 , Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und dielektrischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

[0045] Die Forderung nach hohem Klärpunkt, nematischer Phase bei tiefer Temperatur sowie einem hohen $\Delta\epsilon$ konnte bislang nur unzureichend erfüllt werden. Systeme wie z. B. ZLI-3119 weisen zwar vergleichbaren Klärpunkt und vergleichbar günstige Viskositäten auf, besitzen jedoch ein $\Delta\epsilon$ von nur +3.

[0046] Andere Mischungs-Systeme besitzen vergleichbare Viskositäten und Werte von $\Delta\epsilon$, weisen jedoch nur Klärpunkte in der Gegend von 60°C auf.

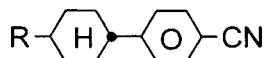
[0047] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C, besonders bevorzugt bis -40°C, Klärpunkte oberhalb 80°, vorzugsweise oberhalb 90°, besonders bevorzugt oberhalb 100°C, gleichzeitig dielektrische Anisotropiewerte $\Delta\epsilon \geq 6$, vorzugsweise ≥ 8 und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MKF-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb 2,0 V, vorzugsweise unterhalb 1,6 V, besonders bevorzugt < 1,3 V.

[0048] Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z. B. oberhalb 110°) bei höheren Schwellenspannung oder niedrigere Klärpunkte bei niedrigeren Schwellenspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden können. Ebenso können bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden. Die MKF-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C. H. Gooch und H. A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2–4, 1974; C. H. Gooch und H. A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575–1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften wie z. B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum eine kleinerere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MKF-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

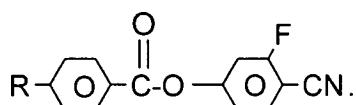
[0049] Die Fließviskosität bei 20°C ist vorzugsweise $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, besonders bevorzugt $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

[0050] Messungen des "Capacity Holding-ratio" (HR) [S. Matsumoto et al., Liquid Crystals 5, 1320 (1989); K. Niwa et al., Proc. SID Conference, San Francisco, June 1984, p. 304 (1984); G. Weber et al., Liquid Crystals 5, 1381 (1989)] haben ergeben, daß erfindungsgemäße Mischungen enthaltend Verbindungen der Formel I eine deutlich kleinere Abnahme des HR mit steigender Temperatur aufweisen als analoge Mischungen enthal-

tend anstelle den Verbindungen der Formel I Cyanophenylcyclohexane der Formel



oder Ester der Formel



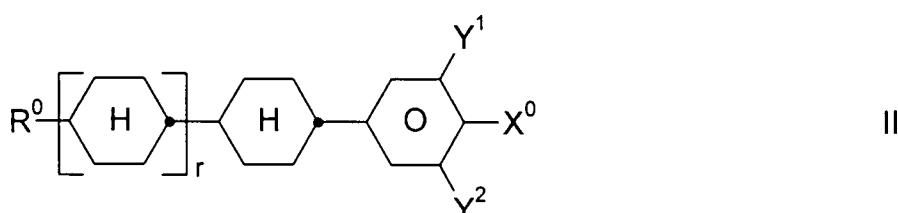
[0051] Auch die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d. h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung.

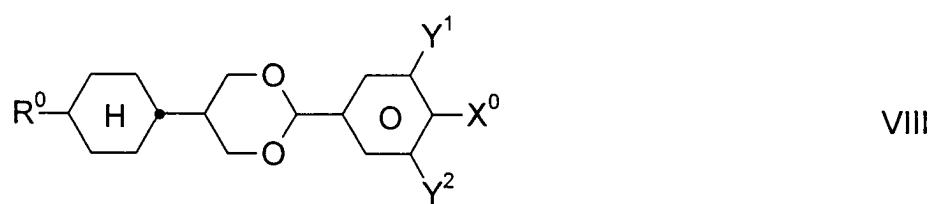
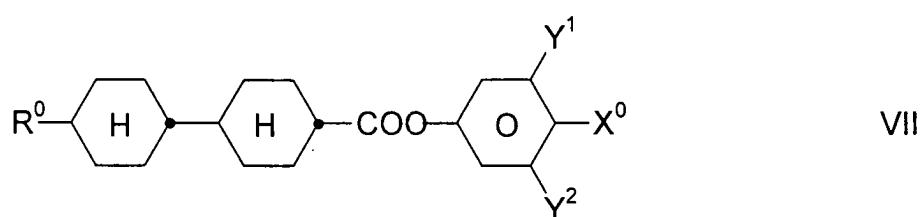
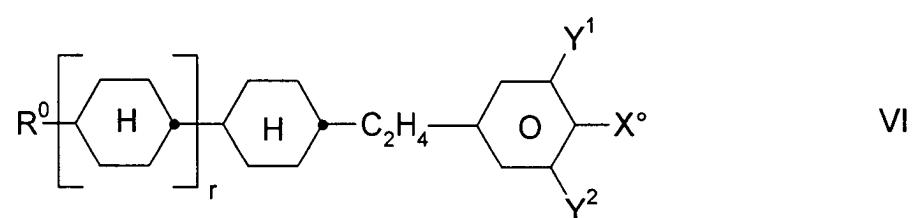
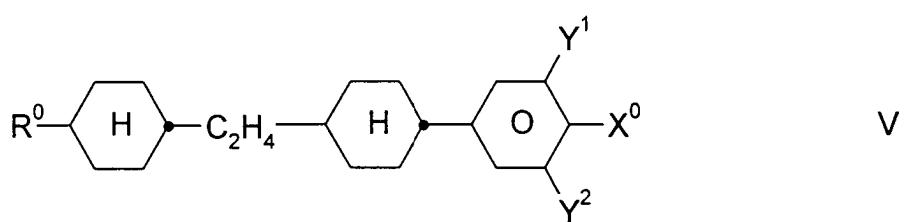
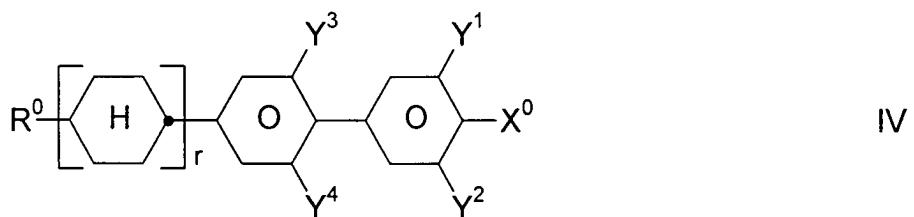
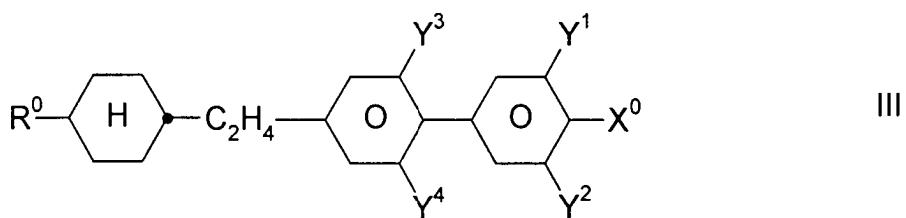
[0052] Vorzugsweise basieren die erfindungsgemäßen Medien auf mehreren (vorzugsweise zwei oder mehr) Verbindungen der Formel I, d. h. der Anteil dieser Verbindungen ist 5–95%, vorzugsweise 10–60% und besonders bevorzugt im Bereich von 15–50%.

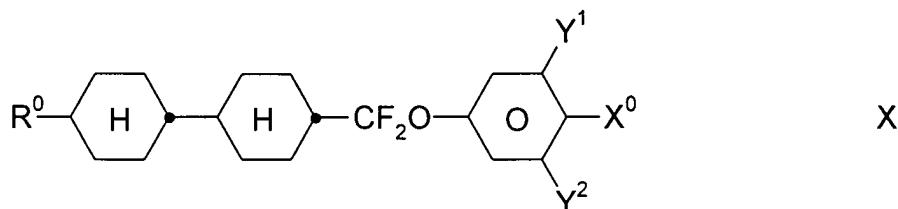
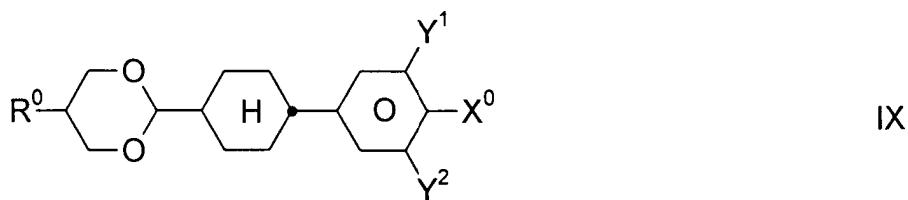
[0053] Die einzelnen Verbindungen der Formeln I bis XVI und deren Unterformeln, die in den erfindungsgemäßen Medien verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

[0054] Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

- Medium enthält Verbindungen der Formel I, worin R vorzugsweise Ethyl, ferner Propyl, Butyl und Pentyl bedeutet. Verbindungen der Formel I mit kurzen Seitenketten R beeinflussen positiv die elastischen Konstanten, insbesondere K_1 , und führen zu Mischungen mit besonders niedrigen Schwellenspannungen.
- Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis X:







worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

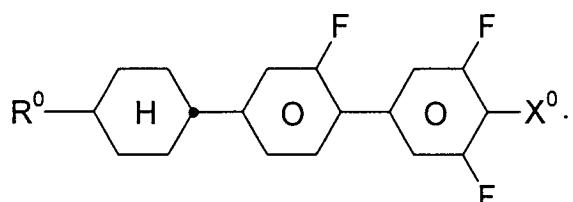
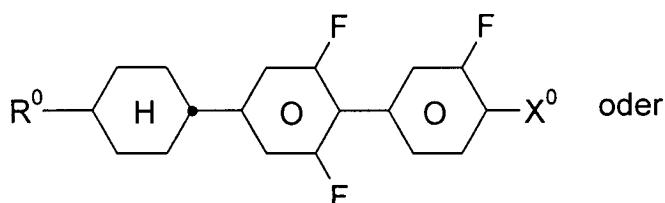
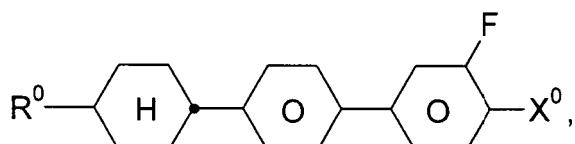
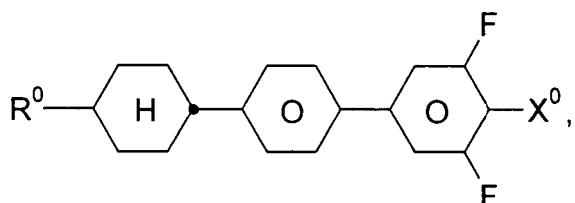
R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,

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

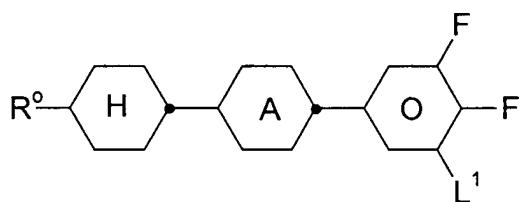
Y^1 bis Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F,

r 0 oder 1.

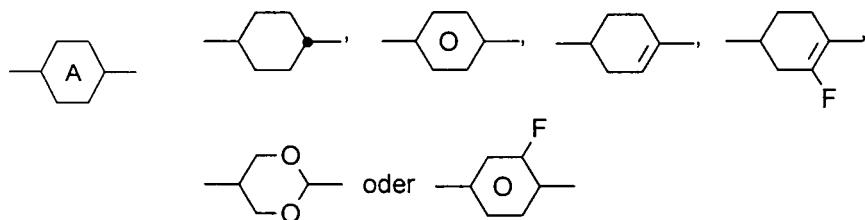
[0055] Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise



– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel

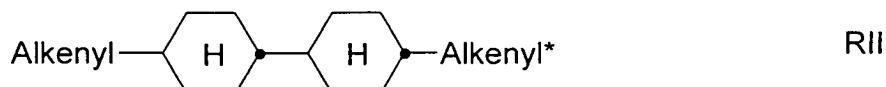


wobei



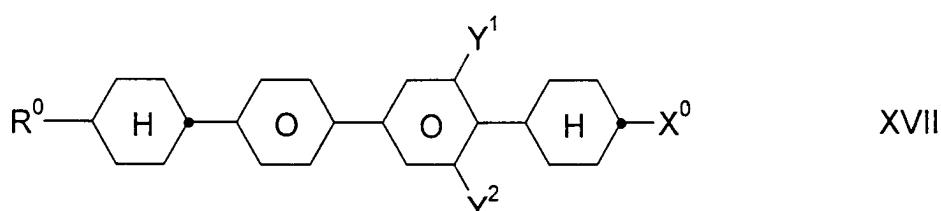
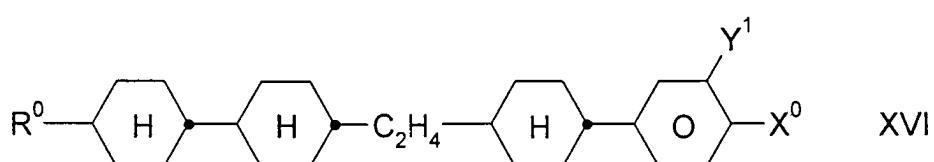
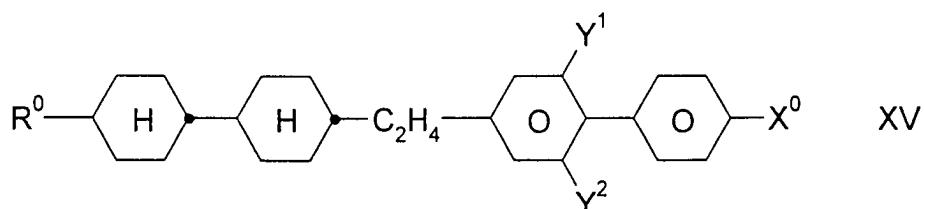
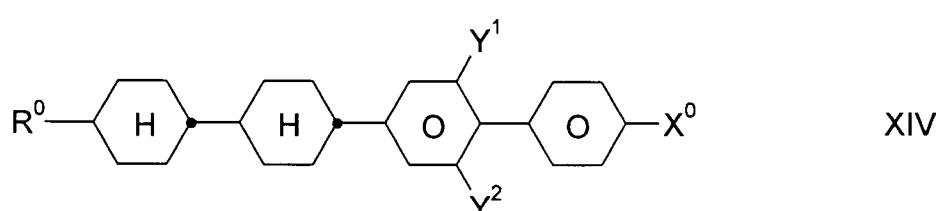
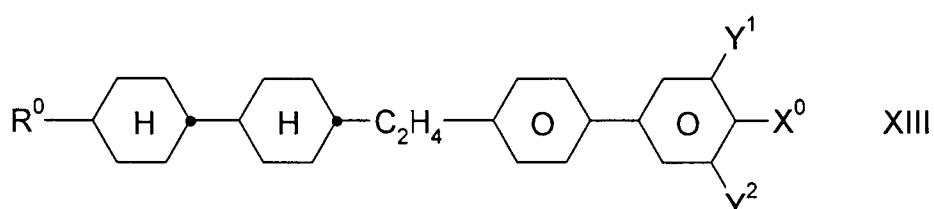
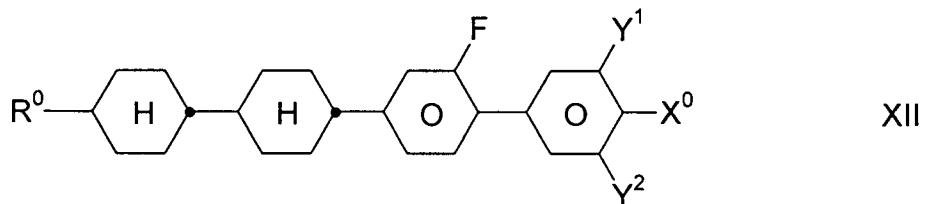
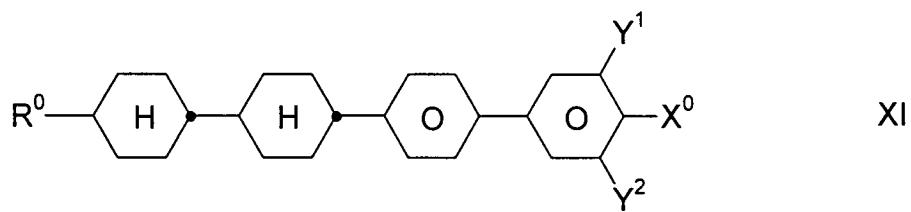
bedeutet.

– Medium enthält zusätzlich ein oder mehrere Verbindungen der Formeln RI und/oder RII:



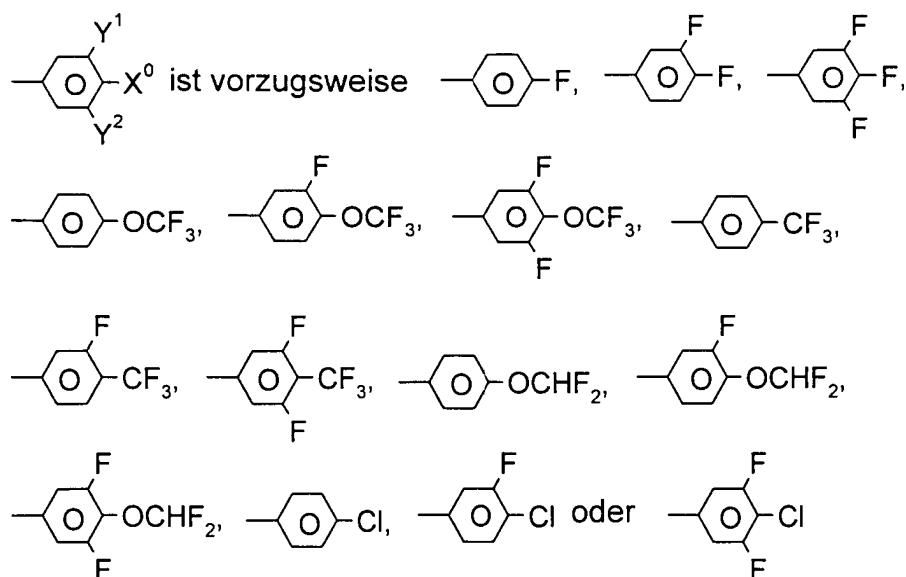
worin R^0 die oben angegebene Bedeutung hat, vorzugsweise geradkettiges Alkyl mit 1–6 C-Atomen bedeutet, und Alkenyl und Alkenyl* bedeuten vorzugsweise jeweils unabhängig voneinander Vinyl, 1E-Alkenyl, 3E-Alkenyl oder 4-Alkenyl mit bis zu 9 C-Atomen.

– Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XI bis XVII:

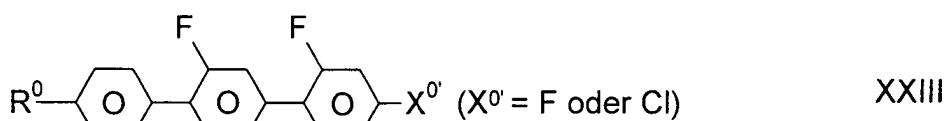
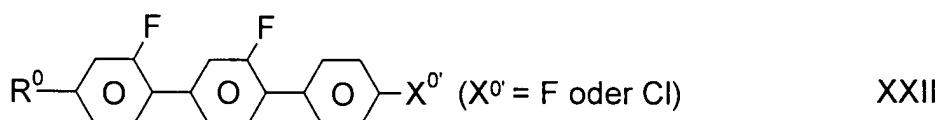
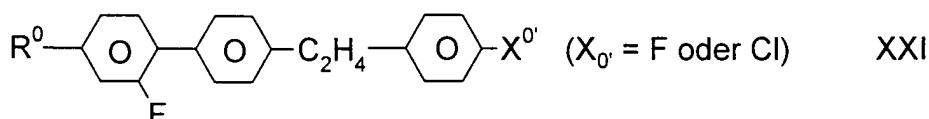
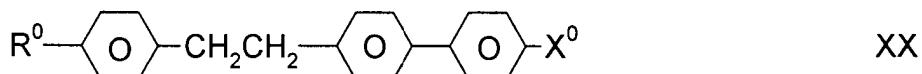
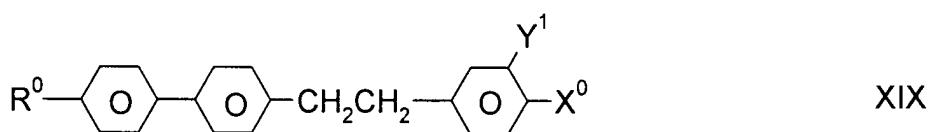


worin R^0 , X^0 , Y^1 und Y^2 jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben, vorzugsweise F, Cl, CF_3 , OCF_3 , $OCHF_2$, Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen bedeutet.

- Der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis X zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-%;
- Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-%;
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis X im Gesamtgemisch beträgt 20 bis 80 Gew.-%



- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und/oder X;
- R⁰ ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I bis X;
- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XVIII bis XXIII:



worin R⁰, X⁰ und X^{0'} die oben angegebene Bedeutung haben und die 1,4-Phenylenringe durch CN, Chlor oder Fluor substituiert sein können.

[0056] Vorzugsweise sind die 1,4-Phenylenringe ein- oder mehrfach durch Fluoratome substituiert.

- Das Gewichtsverhältnis I: (II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX + X) ist vorzugsweise 1:10 bis 10:1.
- Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln I bis XXIII.

– Medium enthält mindestens eine Verbindung der Formel XII.

[0057] Es wurde gefunden, daß bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formel I im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel II bis X zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Rotationsviskosität und zu niedrigen Werten für die Doppelbrechung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Die Verbindungen der Formeln I bis X sind farblos, stabil und untereinander und mit anderen Flüssigkristallmaterialien gut mischbar.

[0058] Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2–5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

[0059] Der Ausdruck "Alkenyl" oder "Alkenyl*" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2–7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl und C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele 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.

[0060] 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.

[0061] Der Ausdruck "Oxaalkyl" umfaßt vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1 bis 6.

[0062] Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R⁰, X⁰, X^{0'} können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k₃₃ (bend) und k₁₁ (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k₃₃/k₁₁ im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

[0063] Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I und II + III + IV + V + VI + VII + VIII + IX + X hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII und/oder XI und von der Wahl weiterer gegebenenfalls vorhandener Komponenten ab. Geeignete Mengenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereichs können von Fall zu Fall leicht ermittelt werden.

[0064] Die Gesamtmenge an Verbindungen der Formeln I bis XVII 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 XVI ist.

[0065] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis X (vorzugsweise II und/oder III), worin X⁰ OCF₃, OCHF₂, F, OCH=CF₂, OCF=CF₂ oder OCF₂-CF₂H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formel I führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften.

[0066] Der Aufbau der 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.

[0067] Ein wesentlicher Unterschied der Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0070] C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_c eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

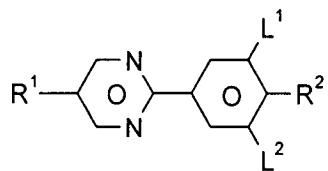
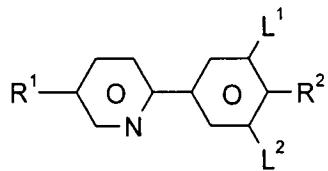
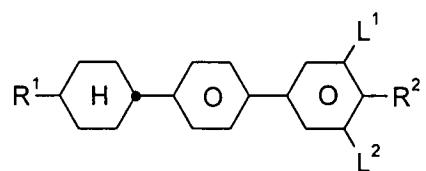
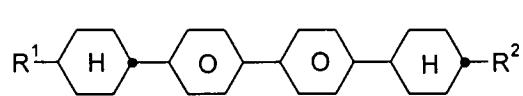
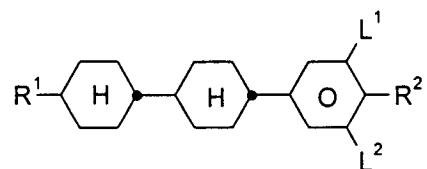
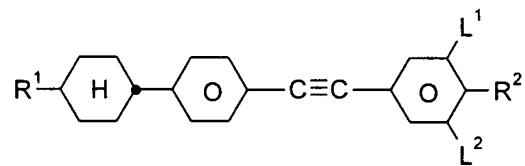
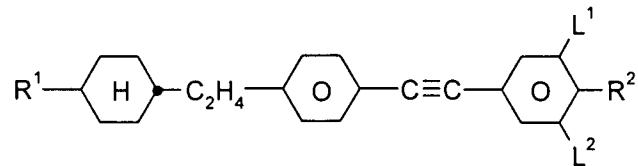
[0071] V_{10} bezeichnet die Spannung für 10% Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t_{on} bezeichnet die Einschaltzeit und t_{off} die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,5fachen Wert von V_{10} . Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_0 den Brechungsindex. $\Delta \epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, wobei ϵ_{\parallel} die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

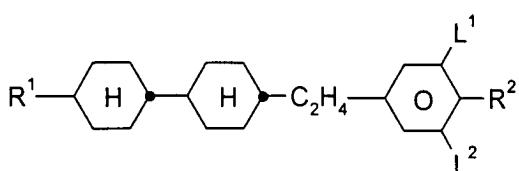
[0072] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper an gegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R¹, R², L¹ und L²:

Code für R ¹ , R ² , L ¹ , L ²	R ¹	R ²	L ¹	L ²
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nCF 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
nAm	C_nH_{2n+1}	COOC _m H _{2m+1}	H	H
nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH ₂ CF ₂ H	F	F

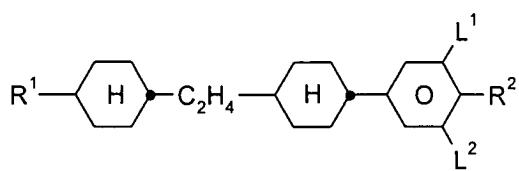
[0073] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A:

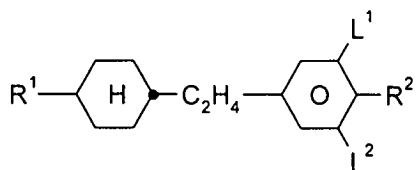
**PYP****PYRP****BCH****CBC****CCH****CCP****CPTP****CEPTP**



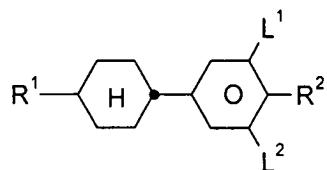
ECCP



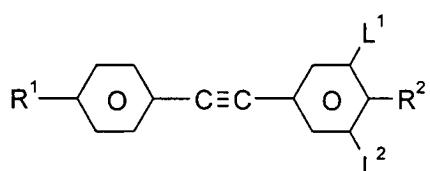
CECP



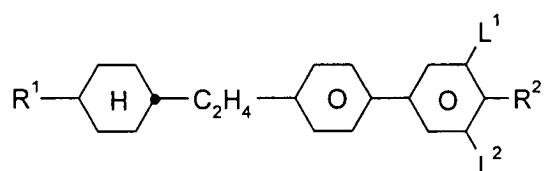
EPCH



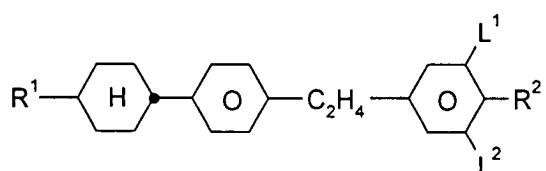
PCH



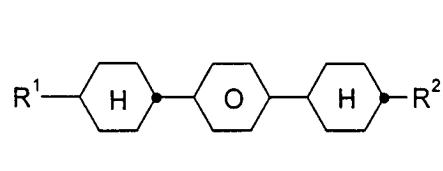
PTP



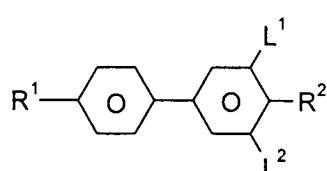
BECH



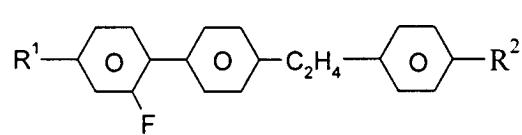
EBCH



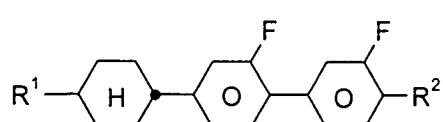
CPC



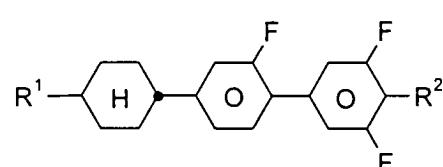
B



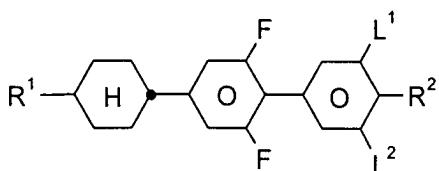
FET-nF



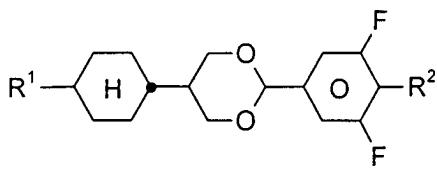
CGG



CGU

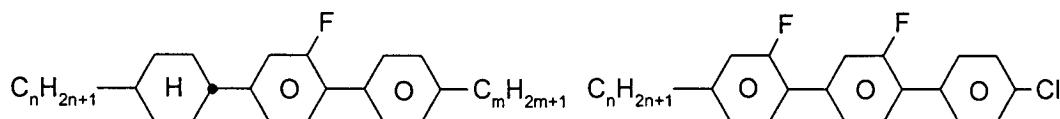
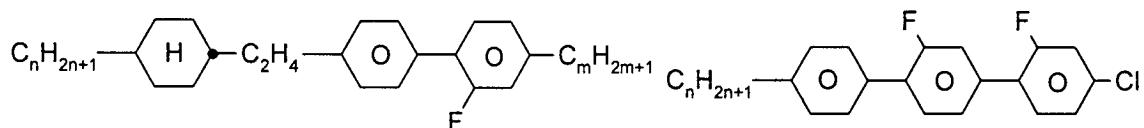
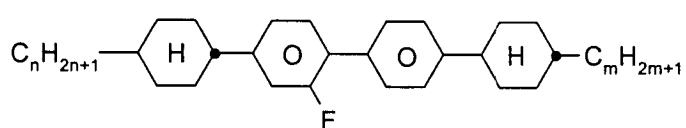
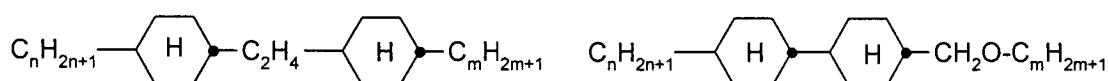
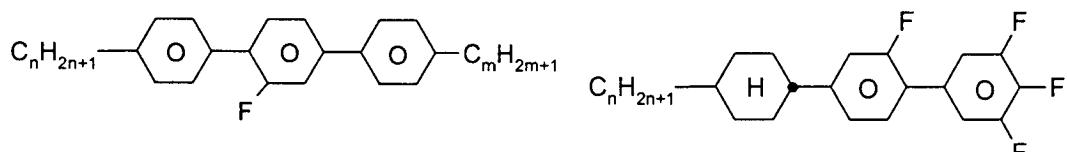
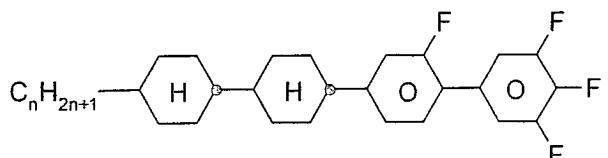
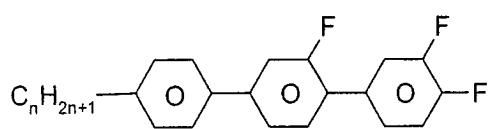


CUP

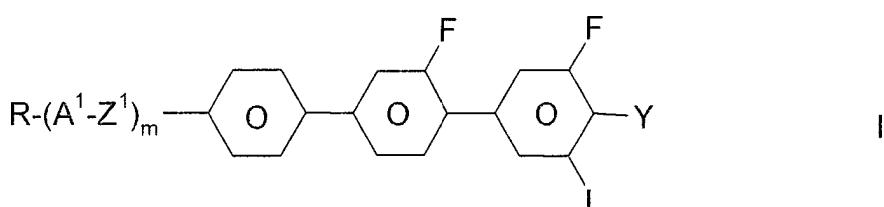


CDU

Tabelle B:

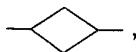
**BCH-n.Fm****GGP-n-Cl****Inm****T-n FCIF****CBC-nmF****ECCH-nm****CCH-n1EM****T-nFm****CGU-n-F****PGU-n-F****CCGU-n-F****Patentansprüche**

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



enthält,
worin

R H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF₃ oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-,



-CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- so ersetzt sein können, daß O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

A¹ (a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, oder einen 1,4-Cyclohexylenrest,

(b) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei der Rest (a) ein- oder mehrfach durch CN, CH₃ oder F substituiert sein kann,

Z¹ eine Einfachbindung,

Y F oder Cl,

L H oder F, und

m 1

bedeutet

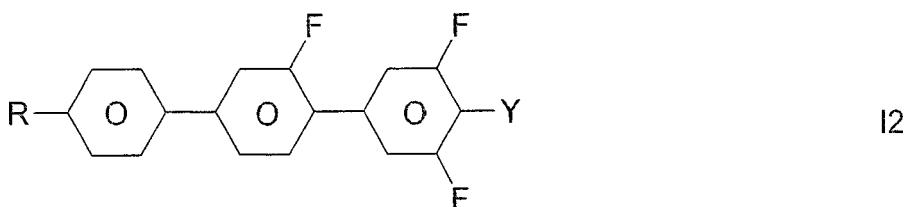
und eine oder mehrere Verbindungen der Formel

enthält,

worin

m 0 bedeutet und die anderen Parameter die oben gegebenen Bedeutungen haben.

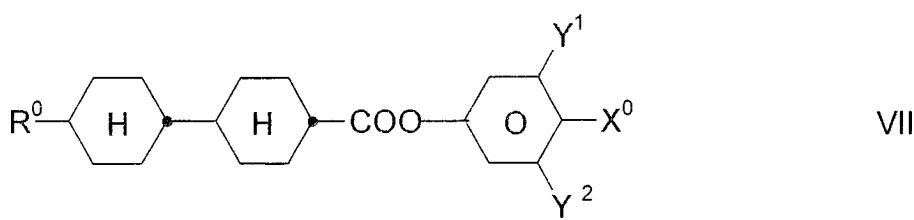
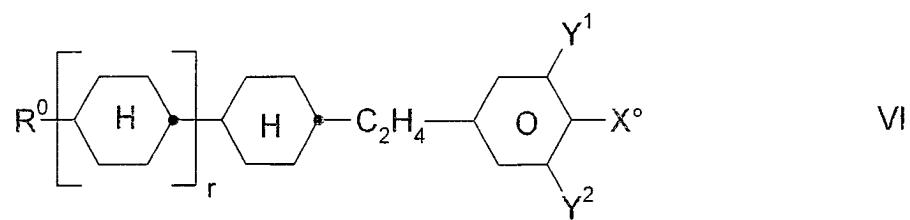
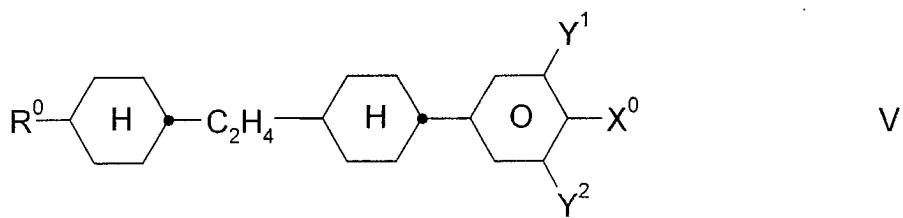
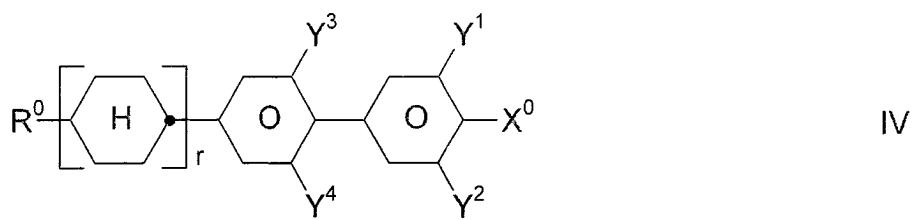
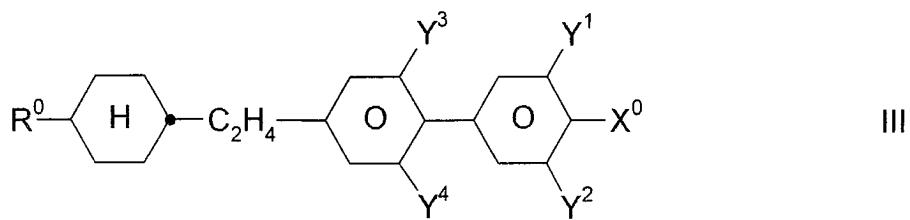
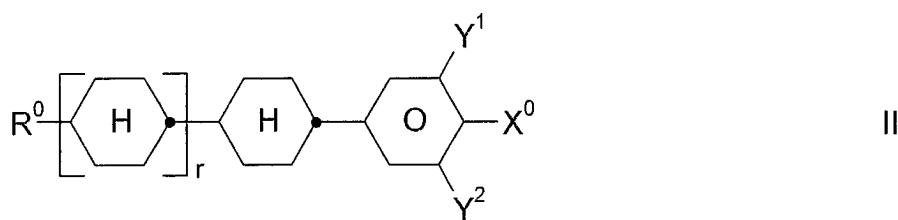
2. Medium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I2

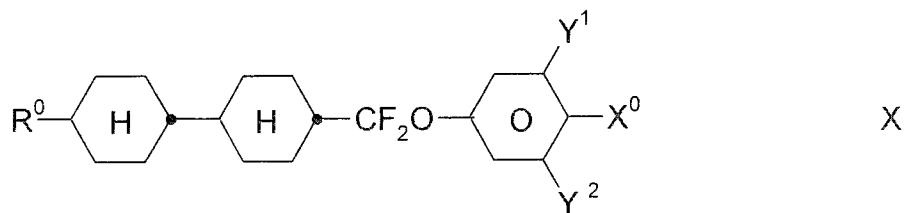
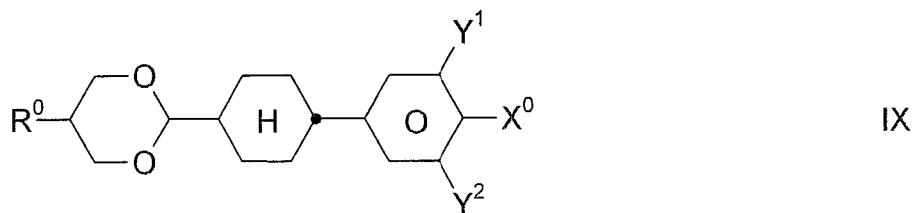
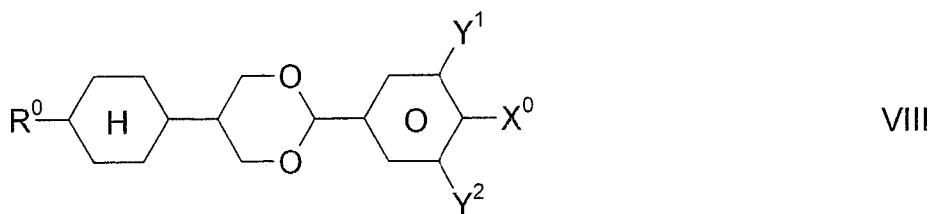


enthält,

worin R und Y die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

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 II bis X enthält:





worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

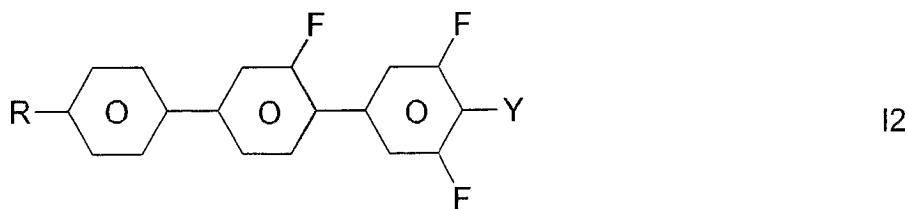
R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,
 X^0 F, Cl, halogeniertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen,
 Y^1 bis Y^4 jeweils unabhängig voneinander H oder F,
 r 0 oder 1.

4. Medium nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln I bis X zusammen im Gesamtgemisch mindestens 50 Gew.-% beträgt.

5. Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 10 bis 50 Gew.-% beträgt.

6. Medium nach mindestens einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis X im Gesamtgemisch 20 bis 80 Gew.-% beträgt.

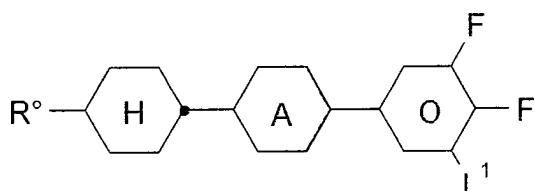
7. Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I2



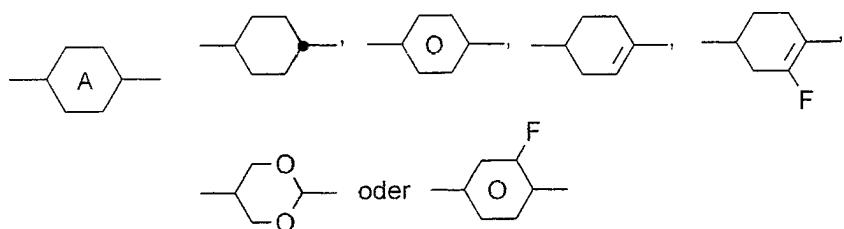
enthält,

worin R Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen und Y F bedeutet.

8. Medium nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen der Formel



enthält,
worin



R^0 n-Alkyl, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen und
 L^1 H oder F
bedeutet.

9. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 für elektrooptische Zwecke.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen