

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Dezember 2005 (29.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/123880 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09K 19/46**,  
19/12

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/006427

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juni 2005 (15.06.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 029 601.4 18. Juni 2004 (18.06.2004) DE

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MANABE, Atsu-  
taka** [JP/DE]; Im Freijacker 14, 64625 Bensheim (DE).  
**MONTENEGRO, Elvira** [ES/DE]; Horazweg 5, 69469  
Weinheim (DE). **SCHÖLZ, Gerald** [DE/DE]; Pfis-  
terer-Hof-Weg 2, 69214 Eppelheim (DE). **PAULUTH,  
Detlef** [DE/DE]; Koenigsberger Strasse 17, 64372  
Ober-Ramstadt (DE). **SCHOEN, Sabine** [DE/DE]; Au-  
gust-Schmidt-Strasse 35, 45701 Herten (DE).

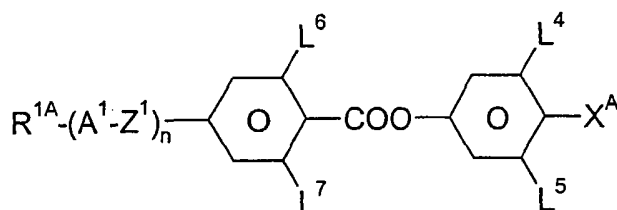
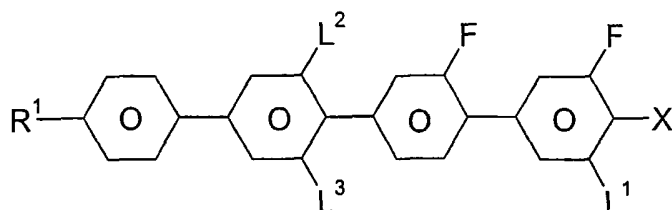
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM



(57) Abstract: The invention relates  
to a liquid crystalline medium based  
on a mixture of polar compounds  
and is characterized in that it contains  
one or more compounds of formula  
(I) and one or more compounds of  
formula (IA), wherein R<sup>1</sup>, R<sup>1A</sup>, X,  
X<sup>A</sup>, L<sup>1-7</sup>, A<sup>1</sup>, Z<sup>1</sup> and n have  
the meanings as cited in Claim 1.

(57) Zusammenfassung: Die  
Erfindung betrifft ein flüssigkristallines  
Medium auf der Basis eines Gemisches  
von polaren Verbindungen, dadurch  
gekennzeichnet, dass es eine oder  
mehrere Verbindungen der Formel (I)  
und eine oder mehrere Verbindungen  
der Formel (IA) worin R<sup>1</sup>, R<sup>1A</sup>, X,  
X<sup>A</sup>, L<sup>1-7</sup>, A<sup>1</sup>, Z<sup>1</sup> und n die in Anspruch  
1 angegebenen Bedeutungen haben,  
enthält.

## Flüssigkristallines Medium

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

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

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  
20 Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.  
25

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  
30 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  
35 Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht

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

5 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 und geringerem Dampfdruck erwünscht.

10 Weiterhin sind auch LCoS<sup>TM</sup>-Anzeigen und Anzeigen, die auf einem Doppelbrechungseffekt beruhen, wie OCB-Anzeigen, interessant.

15 OCB-Anzeigen ("optically compensated bend") beruhen auf einem Doppelbrechungseffekt und enthalten eine Flüssigkristallschicht mit einer sogenannten "bend"-Struktur. Die "bend"-Zelle, auch bekannt als "pi"-Zelle, wurde erstmals von P. Bos et al., SID 83 Digest, 30 (1983) für eine elektrisch kontrollierbare  $\lambda/2$ -Platte vorgeschlagen, während der OCB-Modus für Anzeigen von Y. Yamaguchi, T. Miyashita und T. Uchida, SID 20 93 Digest, 277 (1993), und danach in Arbeiten von T. Miyashita et al. in, u.a., Proc. Eurodisplay, 149 (1993), J.Appl.Phys. 34, L177 (1995), SID 95 Digest, 797 (1995), C.-L. Kuo et al., SID 94 Digest, 927 (1994) und M. Suzuki, SID 96 Digest, 618 (1996), beschrieben wurde. Eine OCB-Zelle enthält eine Flüssigkristallzelle mit "bend"-Orientierung und ein 25 Flüssigkristallmedium mit positivem  $\Delta\epsilon$ . Darüber hinaus enthalten die aus den oben genannten Dokumenten bekannten OCB-Anzeigen einen oder mehrere doppelbrechende optische Retardationsfilme, um unerwünschte Lichtdurchlässigkeit der "bend"-Zelle im dunklen Zustand zu vermeiden. OCB-Anzeigen besitzen gegenüber den üblichen Anzeigen, die auf 30 verdrehten nematischen ("twisted nematic", TN) Zellen beruhen, mehrere Vorteile, wie zum Beispiel einen weiteren Blickwinkel und kürzere Schaltzeiten.

Die oben genannten Dokumente haben gezeigt, dass flüssigkristalline Phasen hohe Werte für die optische Anisotropie  $\Delta n$  und einen relativ hohen positiven Wert für die dielektrische Anisotropie  $\Delta \epsilon$  sowie vorzugsweise recht niedrige Werte für das Verhältnis der elastischen Konstanten  $K_{33}/K_{11}$  und für die Viskosität aufweisen müssen, um für  
5 hochinformativ Anzeigeelemente beruhend auf dem OCB-Effekt eingesetzt werden zu können. Für die technische Anwendung des OCB-Effekts in elektrooptischen Anzeigen werden FK-Phasen benötigt, die einer Vielzahl von Anforderungen genügen müssen. Besonders wichtig  
10 sind hier die chemische Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit, Luft und physikalischen Einflüssen wie Wärme, Strahlung im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich sowie elektrischen Gleich- und Wechselstromfeldern. Ferner wird von technisch verwendbaren FK-Phasen eine flüssigkristalline Mesophase in einem geeigneten  
15 Temperaturbereich, eine relativ hohe Doppelbrechung, eine positive dielektrische Anisotropie und eine niedrige Viskosität gefordert.

LCoS<sup>TM</sup> (Liquid Crystal on Silicon)-Anzeigen sind aus dem Stand der Technik bekannt und von Three-Five Systems Inc. (Tempe, Arizona, USA)  
20 erhältlich. LCoS<sup>TM</sup>-Mikroanzeigen sind reflektive Anzeigen, die typischerweise eine Flüssigkristallschicht mit verdrehter nematischer Struktur zwischen einer Rückwand aus Silizium und einem Deckglas enthalten. Die Rückwand aus Silizium ist eine Anordnung von Bildpunkten, die jeweils über eine spiegelbildliche Oberfläche verfügen, die gleichzeitig  
25 als elektrischer Leiter wirkt. Jeder Bildpunkt enthält einen feststehenden Spiegel, der von einer aktiven Flüssigkristallschicht mit verdrehter nematischer Orientierung bedeckt ist, die durch Anlegen einer Spannung auf homeotrope Orientierung umgeschaltet werden kann. LCoS<sup>TM</sup>-Mikroanzeigen sind klein mit einer Diagonalen von typischerweise weniger  
30 als 1,0 Zoll, ermöglichen jedoch hohe Auflösungen von ¼ VGA (78 Tausend Bildpunkte) bis UXGA+ (über 2 Millionen Bildpunkte).

Aufgrund der geringen Bildpunktgröße haben LCoS<sup>TM</sup>-Anzeigen auch eine sehr geringe Zelldicke, die typischerweise etwa 1 Mikrometer beträgt. Die  
35 flüssigkristallinen Phasen, die in diesen Anzeigen verwendet werden,

müssen daher insbesondere hohe Werte für die optische Anisotropie  $\Delta n$  aufweisen, im Gegensatz zu herkömmlichen FK-Anzeigen des reflektiven Typs, die normalerweise FK-Phasen mit niedrigem  $\Delta n$  erfordern.

5      OCB-Modus- und LCoS<sup>TM</sup>-Anzeigen können als Matrixanzeigen betrieben werden. Matrix-Flüssigkristallanzeigen (MFK-Anzeigen) 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  
10      Typen unterscheiden kann:

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

Bei Typ 1 wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise die dynamische Streuung oder der Guest-Host-Effekt verwendet.

20      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 elektro-  
25      optischer 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.

30      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 Bild Darstellungen  
35      erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern

derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

5 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 hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau.

15 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-

25 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.

30 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

35 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.

- 5 Neben Flüssigkristallanzeigen, die eine Hintergrundbeleuchtung verwenden, also transmissiv und gegebenenfalls transflektiv betrieben werden, sind besonders auch reflektive Flüssigkristallanzeigen interessant. Diese reflektiven Flüssigkristallanzeigen benutzen das Umgebungslicht zur Informationsdarstellung. Somit verbrauchen sie wesentlich weniger
- 10 Energie als hintergrundbeleuchtete Flüssigkristallanzeigen mit entsprechender Größe und Auflösung. Da der TN-Effekt durch einen sehr guten Kontrast gekennzeichnet ist, sind derartige reflektive Anzeigen auch bei hellen Umgebungsverhältnissen noch gut abzulesen. Dies ist bereits von einfachen reflektiven TN-Anzeigen wie sie in z. B. Armbanduhren und
- 15 Taschenrechnern verwendet werden, bekannt. Jedoch ist das Prinzip auch auf hochwertige, höher auflösende Aktiv-Matrix angesteuerte Anzeigen wie z. B. TFT-Displays anwendbar. Hier ist wie bereits bei den allgemeinen üblichen transmissiven TFT-TN-Anzeigen die Verwendung von Flüssig-
- 20 kristallen mit niedriger Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) nötig, um eine geringe optische Verzögerung ( $d \cdot \Delta n$ ) zu erreichen. Diese geringe optische Verzögerung führt zu einer meist akzeptablen geringen Blickwinkelabhängigkeit des Kontrastes (vgl. DE 30 22 818). Bei reflektiven Anzeigen ist die Verwendung von Flüssigkristallen mit kleiner Doppelbrechung noch wichtiger als bei transmissiven Anzeigen, da bei reflektiven Anzeigen die
- 25 effektive Schichtdicke, die das Licht durchquert, ungefähr doppelt so groß ist wie bei transmissiven Anzeigen mit derselben Schichtdicke.

- Es besteht somit immer noch ein großer Bedarf nach flüssigkristallinen Medien für MFK-, OCB-, IPS-, TN-, LCoS- oder STN-Anzeigen, die eine
- 30 hohe UV-Stabilität, relativ hohe  $\Delta\epsilon$ -Werte, niedrige Schwellen und Klärpunkte  $\geq 70^\circ\text{C}$  aufweisen.

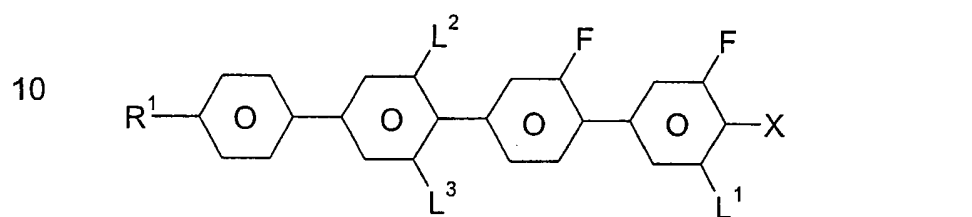
- Bei TN-(Schadt-Helfrich)-Zellen sind Medien erwünscht, die folgende Vorteile in den Zellen ermöglichen:

- 7 -

- erweiterter nematischer Phasenbereich (insbesondere zu tiefen Temperaturen)
  - lagerstabil, auch bei extrem tiefen Temperaturen
  - Schaltbarkeit bei extrem tiefen Temperaturen (out-door-use, Automobil, Avionik)
  - erhöhte Beständigkeit gegenüber UV-Strahlung (längere Lebensdauer)
  - höhere optische Anisotropien für schnellere Schaltzeiten aufgrund dünnerer Zelldicken ( $d \cdot \Delta n$ )
- 15 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.
- 20 Bei höher verdrehten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannung 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.
- 30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde Medien, insbesondere für derartige MFK-, OCB-, IPS-, LCoS-, TN- oder STN-Anzeigen, bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringerem Maße, und vorzugsweise gleichzeitig relativ hohe Klärpunkte, niedrige Schwellen und Klärpunkte  $\geq 70^\circ\text{C}$  bereitzustellen. Weiterhin sollten die Mischungen sich durch eine hohe UV-Stabilität auszeichnen.
- 35 Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Medien verwendet. Die erfindungsgemäßen Medien zeichnen sich durch relativ hohe dielektrische

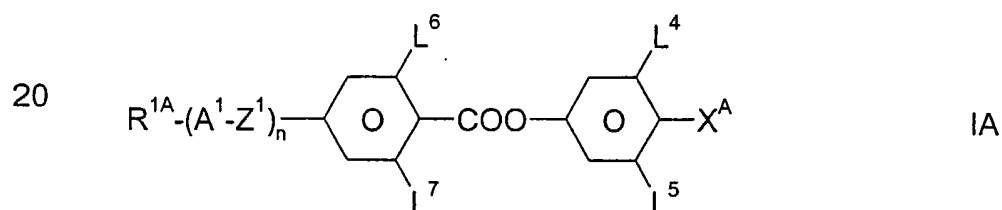
Anisotropien und Klärpunkte aus. Gleichzeitig besitzen die Medien sehr niedrige Schwellenspannungen und relativ kleine Rotationsviskositäten  $\gamma_1$  und eine hervorragende UV-Stabilität.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist somit ein flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



15 und

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA,



25 worin

$R^1$  und  $R^{1A}$  jeweils unabhängig voneinander einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch  $-C\equiv C-$ ,  $-CF_2O-$ ,  $-OCF_2-$ , , ,  $-CH=CH-$ ,  $-O-$ ,  $-CO-O-$  oder  $-O-CO-$  so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

35

- X und X<sup>A</sup> jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN, SF<sub>5</sub>, SCN, NCS, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen,
- 5 A<sup>1</sup> a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexylrest, worin eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,
- 10 b) einen 1,4-Phenylrest, worin eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 15 c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-, 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octyl-, einen Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-diyl, Fluoren-2,7-diyl,
- 20 wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach durch Halogenatome substituiert sein können,
- Z<sup>1</sup> -CO-O-, -O-CO-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CF=CF-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,
- 25 L<sup>1</sup> bis L<sup>7</sup> jeweils unabhängig voneinander H oder F, und
- n 0, 1 oder 2
- bedeuten,
- 30 enthält.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass flüssigkristalline Mischungen enthaltend Verbindungen der Formeln I und IA hohe Klärpunkte, relativ niedrige Schwellen und Δn-Werte vorzugsweise von ≥ 0,07, insbesondere von ≥ 0,08, aufweisen.

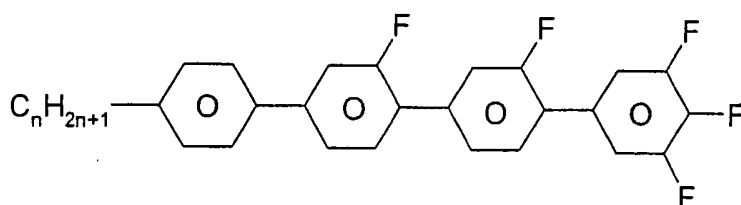
35

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin  $L^1 = F$  und  $L^2 = L^3 = H$  bedeuten. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin  $L^1 = F$ ,  $L^2 = L^3 = H$  und  $X = Cl, CF_3, F, OCF_3$  oder  $OCHF_2$  bedeuten.  $X$  bedeutet vorzugsweise  $CN, F, SF_5, OCHF_2, OC_2F_5, OC_3F_7, NCS, OCHF_2CF_3, OCF_2CH_2CF_3, OCF_3$ . Bevorzugte Verbindungen der Formel IA sind Verbindungen, worin  $X^A = F, OCF_3, CN$  und mindestens einer der Reste  $L^{4-7}$  Fluor bedeutet.  $n$  bedeutet vorzugsweise 1.

Sofern  $n = 1$  oder  $n = 2$  ist, können  $A^1$  bzw.  $Z^1$  jeweils gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben.

Im Stand der Technik werden fluorierte Quarterphenyle, z. B. in der U.S. 6,669,998 B2, U.S. 6,565,933 B2, U.S. 6,596,350 A2, WO 89/02 884, WO 90/01 056, WO 91/03 450, EP 0 439 089 B1, DE 44 45 224, WO 98/235 564, EP 1 302 523 A1, EP 1 346 995 beschrieben. Die Verbindungen der Formel I werden dort aber nicht explizit genannt.

Aus der WO 2004/035710 A1 sind Verbindungen der Formel



bekannt.

Verbindungen der Formel IA sind beispielsweise bekannt aus der EP 0 334 911.

Die Verbindungen der Formeln I und IA besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssig-kristalline 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.

- 5      Überraschenderweise sind die erfindungsgemäßen Vierkerner sehr gut löslich. So lassen sich erfindungsgemäße Mischungen herstellen, die 0,01-30,0 Gew.% bezogen auf die Mischung an Verbindungen der Formel I enthalten.
- 10     Die Verbindungen der Formeln I und IA 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.
- 15     Falls  $R^1$  in Formel I oder  $R^{1A}$  in Formel IA 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,
- 20     Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy, Dodecoxy, Tridecoxy oder Tetradecoxy.
- 25     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-Oxadexyl.
- 30     Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $CH_2$ -Gruppe durch  $-CH=CH-$  ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl,
- 35

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.

- 5 Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $CH_2$ -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 Acetyloxy,
- 10 Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetyloxymethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetyloxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 2-Acetyloxypropyl, 3-Propionyl-oxypropyl, 4-Acetyl-oxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxy-carbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxycarbonyl, Methoxycarbonyl-
- 15 methyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxy-carbonyl)-ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)-propyl, 3-(Ethoxy-carbonyl)-propyl oder 4-(Methoxycarbonyl)-butyl.
- 20 Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  einen Alkylrest bedeutet, in dem eine  $CH_2$ -Gruppe durch unsubstituiertes oder substituiertes -CH=CH- und eine benachbarte  $CH_2$ -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 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Acryloyloxymethyl,
- 25 2-Acryloyl-oxyethyl, 3-Acryloyloxypropyl, 4-Acryloyloxybutyl, 5-Acryloyl-oxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 9-Acryloyl-oxynonyl, 10-Acryloyloxydecyl, Methacryloyloxymethyl, 2-Methacryloyl-oxyethyl, 3-Methacryloyloxypropyl, 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Methacryloyloxy-
- 30 heptyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, 9-Methacryloyloxynonyl.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  einen einfach durch CN oder  $CF_3$  substituierten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet, so ist dieser Rest vorzugsweise geradkettig. Die Substitution durch CN oder  $CF_3$  ist in beliebiger Position.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  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  
5 Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in  $\omega$ -Position.

Verbindungen mit verzweigten Flügelgruppen  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssig-kristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als  
10 chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propyl-pentyl, Isopropoxy, 2-Methylpropoxy, 2-Methylbutoxy,  
15 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 2-Ethylhexoxy, 1-Methylhexoxy, 1-Methylheptoxy.

Falls  $R^1$  und/oder  $R^{1A}$  einen Alkylrest darstellt, in dem zwei oder mehr  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch -O- und/oder -CO-O- ersetzt sind, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sind. Vorzugsweise ist er verzweigt und hat 3 bis 12 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Bis-carboxy-methyl, 2,2-Bis-carboxy-ethyl, 3,3-Bis-carboxy-propyl, 4,4-Bis-carboxy-butyl, 5,5-Bis-carboxy-pentyl, 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-(methoxy-carbonyl)-methyl, 2,2-Bis-(methoxycarbonyl)-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,  
25 30 35 4,4-Bis-(ethoxycarbonyl)-butyl, 5,5-Bis-(ethoxycarbonyl)-hexyl.

- X und X<sup>A</sup> bedeuten in den Verbindungen der Formeln I und IA unabhängig voneinander vorzugsweise F, Cl, CN, NCS, CF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, SF<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H, OCFHCF<sub>3</sub>, OCFHCFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>,  
 5 OCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCFHCFHCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CFHCFH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCFHCF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCFHCFHCF<sub>2</sub>H, OCFHCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CFHCH<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCFHCFHCFH<sub>2</sub>, OCFHCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CFHCF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCFHCFHCH<sub>3</sub>,  
 10 OCFHCH<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CFHCFH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CFHCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCCIFCF<sub>3</sub>, OCCIFCCIF<sub>2</sub>, OCCIFCFH<sub>2</sub>, OCFHCCl<sub>2</sub>F, OCCIFCF<sub>2</sub>H, OCCIFCCIF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CClH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCF<sub>2</sub>CCIFH, OCF<sub>2</sub>CCIF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCIF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCCIFCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCIFCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCCIFCF<sub>2</sub>CCIF<sub>2</sub>,  
 15 OCCIFCFHCF<sub>3</sub>, OCCIFCCIFCF<sub>3</sub>, OCCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCIHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCIFCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCIFCCIFCF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CCIFCFH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCIF<sub>2</sub>, OCCIFCF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCCIFCFHCF<sub>2</sub>H, OCCIFCCIFCF<sub>2</sub>H, OCFHCFHCCIF<sub>2</sub>, OCCIFCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCFHCCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCl<sub>2</sub>CFHCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CCIFCF<sub>3</sub>, OCCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H,  
 20 OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCIF<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CCIFCH<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CFHCCl<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCCIFCF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>H, OCCIFCCIFCFH<sub>2</sub>, OCFHCFHCCl<sub>2</sub>F, OCCIFCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCFHCCl<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>F, OCCl<sub>2</sub>CFHCF<sub>2</sub>H, OCCIHCCIFCF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CCIHCCIH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>H, OCCIFCFHCH<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CCIFCCl<sub>2</sub>H, OCCIFCH<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>,  
 25 OCFHCCl<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CClH<sub>2</sub>, OCCl<sub>2</sub>CFHCFH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CCIFCFCl<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCCIHCCIHCF<sub>2</sub>H, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCCIFCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCFHCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>H, OCCIHCFHCClH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CFHCCl<sub>2</sub>H, OCCl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, CH=CF<sub>2</sub>, CF=CF<sub>2</sub>, OCH=CF<sub>2</sub>, OCF=CF<sub>2</sub>, CH=CHF, OCH=CHF, CF=CHF, OCF=CHF, insbesondere F,  
 30 Cl, CN, NCS, CF<sub>3</sub>, SF<sub>5</sub>, CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>H, OCFHCF<sub>3</sub>, OCFHCFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, OCF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CFH<sub>2</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCFHCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>H, OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> oder OCF<sub>2</sub>CHFCF<sub>3</sub>.

Die Verbindungen der Formeln 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.

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

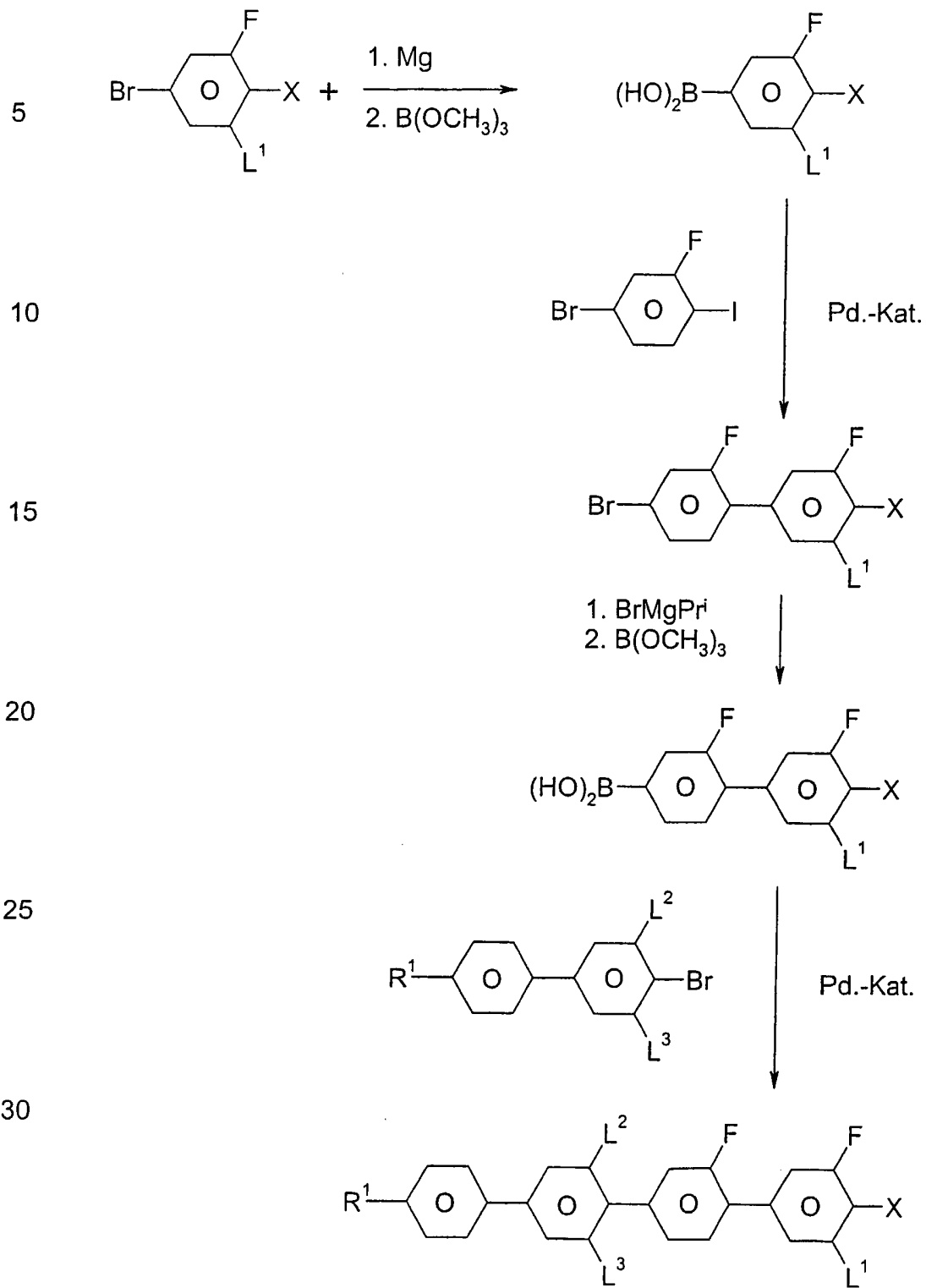
15

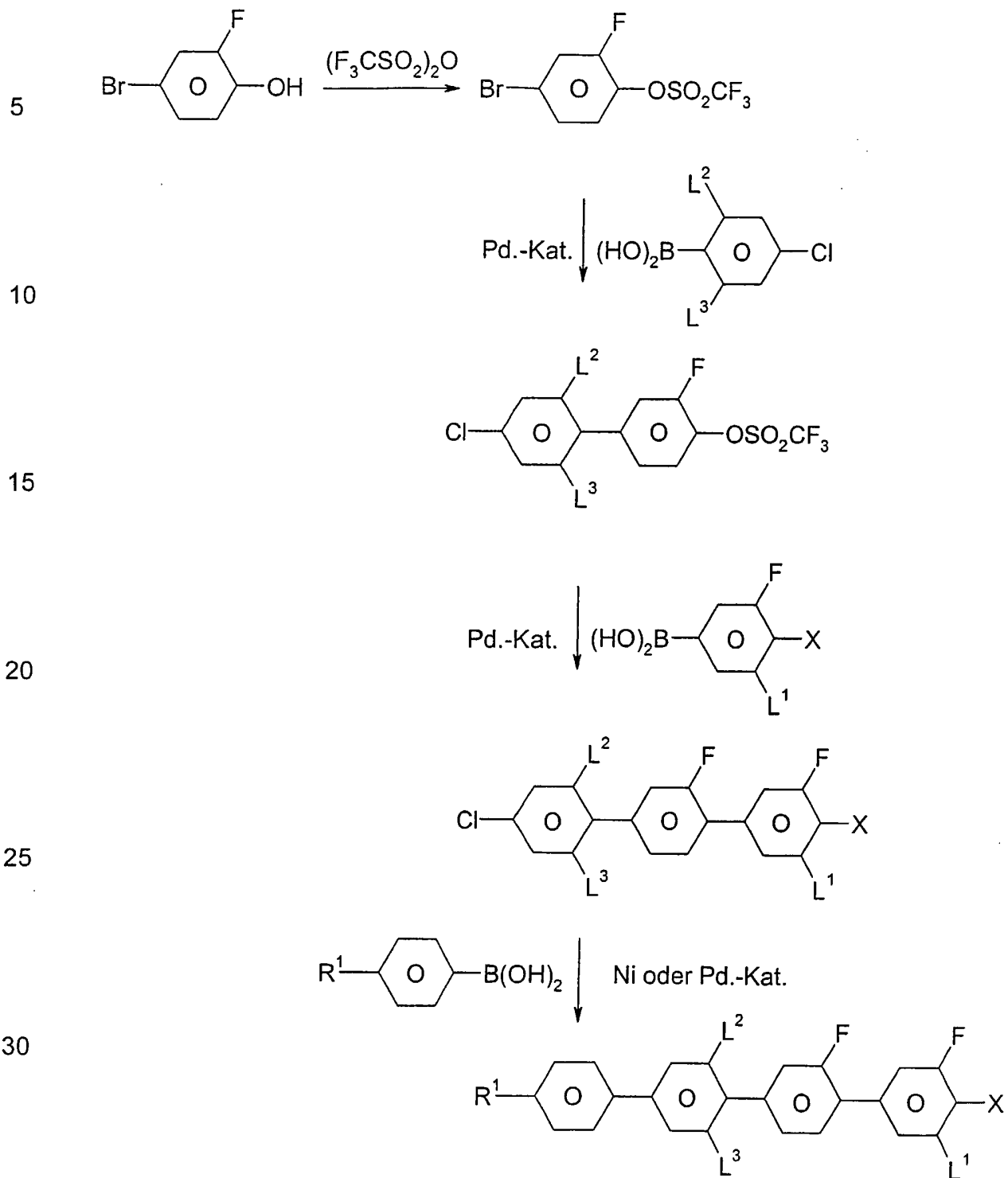
20

25

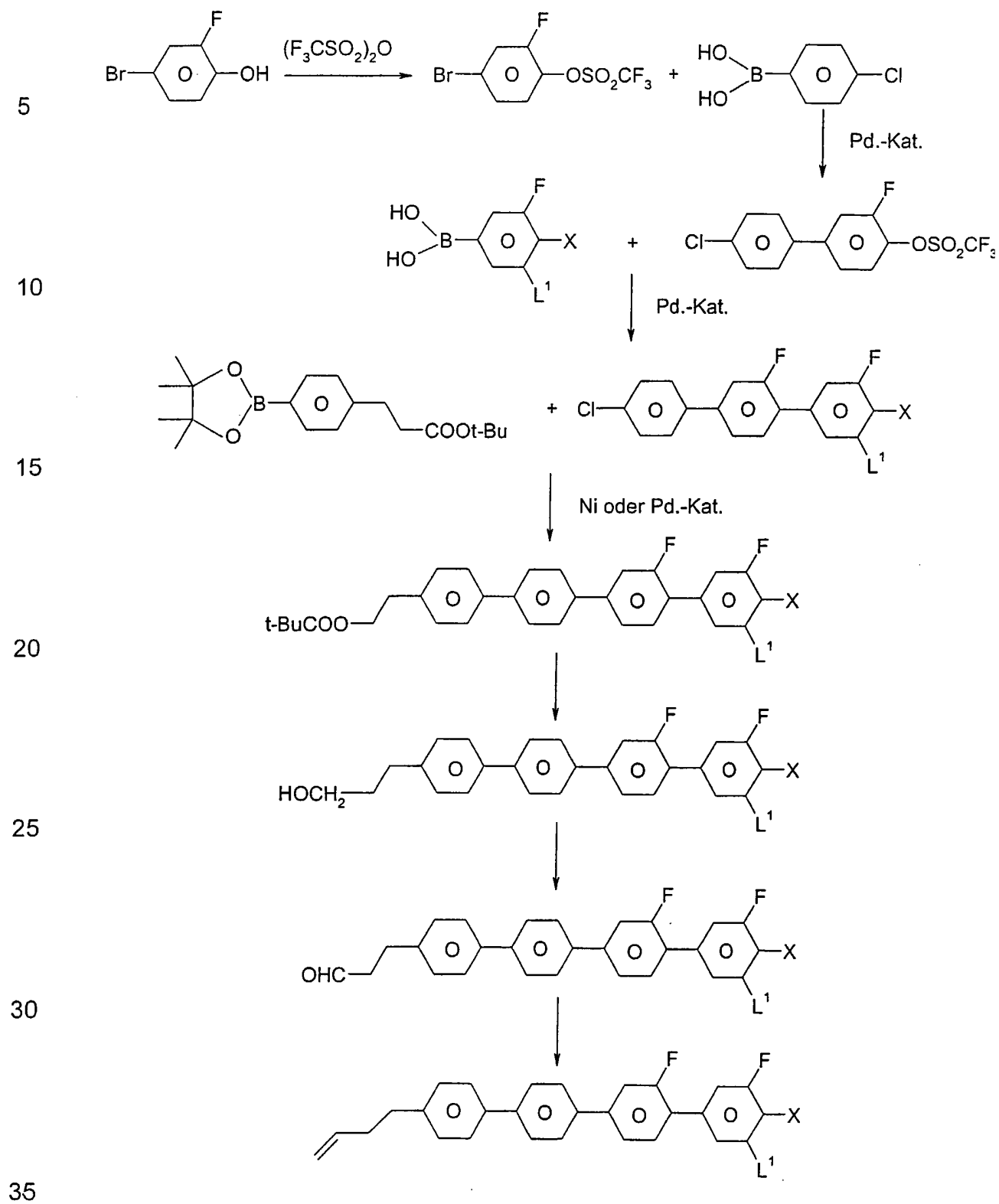
30

35

Schema 1

Schema 2

## Schema 3



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

10 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen eine bedeutende Erweiterung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes. Die erzielbaren Kombinationen aus Klärpunkt, Viskosität bei tiefer Temperatur, thermischer und UV-Stabilität und hoher optischer Anisotropie übertreffen bei weitem bisherige Materialien aus dem Stand der Technik.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen sind insbesondere für schnell schaltende Monitore, TV-Geräte, TV-Monitor-Kombigeräte und high  $\Delta n$ -TFT-Anwendungen, wie z. B. Projektionsfernseher, LCoS und OCB, geeignet.

20 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bevorzugt bis  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt bis  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Klärpunkte oberhalb  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt oberhalb  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , gleichzeitig  
25 dielektrische Anisotropiewerte  $\Delta\epsilon \geq 4$ , vorzugsweise  $\geq 5$  und einen hohen Wert für den spezifischen Widerstand zu erreichen, wodurch hervorragende STN- und MFK-Anzeigen erzielt werden können. Insbesondere sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen gekennzeichnet. Die TN-Schwellen liegen unterhalb  $2,5\text{ V}$ , vorzugsweise unterhalb  $2,0\text{ V}$ ,  
30 besonders bevorzugt  $< 1,8\text{ V}$ .

Es versteht sich, dass durch geeignete Wahl der Komponenten der erfindungsgemäßen Mischungen auch höhere Klärpunkte (z.B. oberhalb  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bei höheren Schwellenspannungen oder niedrigere Klärpunkte bei  
35 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 geringen Schwellen erhalten werden. Die erfindungsgemäßen MFK-Anzeigen arbeiten vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry [C.H. Gooch und H.A. Tarry, Electron. Lett. 10, 2-4, 1974; C.H. Gooch und H.A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575-1584, 1975], wobei hier neben besonders günstigen elektrooptischen Eigenschaften, wie z.B. hohe Steilheit der Kennlinie und geringe Winkelabhängigkeit des Kontrastes (DE-PS 30 22 818) bei gleicher Schwellenspannung wie in einer analogen Anzeige im zweiten Minimum, eine kleinere dielektrische Anisotropie ausreichend ist. Hierdurch lassen sich unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen im ersten Minimum deutlich höhere spezifische Widerstände verwirklichen als bei Mischungen mit Cyanverbindungen. Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke der MFK-Anzeige erforderliche Doppelbrechung einstellen.

Die Fließviskosität  $\nu_{20}$  bei 20 °C ist vorzugsweise  $< 60 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , besonders bevorzugt  $< 50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Rotationsviskosität  $\gamma_1$  der erfindungsgemäßen Mischungen bei 20 °C ist vorzugsweise  $< 150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ , besonders bevorzugt  $< 120 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 90°, insbesondere mindestens 100°. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -20° bis +80°.

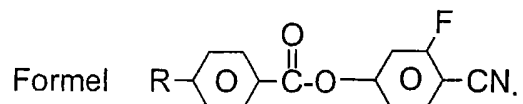
Bei Flüssigkristallanzeigen ist eine kleine Schaltzeit erwünscht. Dies gilt besonders für Anzeigen die Videowiedergabe-fähig sind. Für derartige Anzeigen werden Schaltzeiten (Summe:  $t_{\text{on}} + t_{\text{off}}$ ) von maximal 25 ms benötigt. Die Obergrenze der Schaltzeit wird durch die Bildwiederhol-frequenz bestimmt. Neben der Rotationsviskosität  $\gamma_1$  beeinflusst auch der Tiltwinkel die Schaltzeit.

Messungen des "Voltage 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 Formeln I und IA eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung aufweisen als analoge Mischungen enthaltend anstelle den Verbindungen der Formeln I und IA

5

Cyanophenylcyclohexane der Formel  $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$  oder Ester der



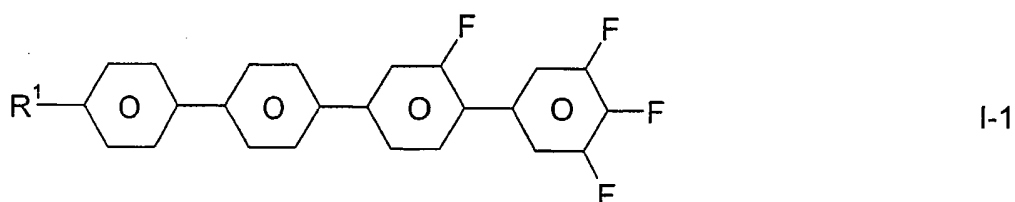
10

Die UV-Stabilität der erfindungsgemäßen Mischungen ist erheblich besser, d.h. sie zeigen eine deutlich kleinere Abnahme des HR unter UV-Belastung. Bereits geringe Konzentrationen der Verbindungen (< 10 Gew.%) der Formel I in den Mischungen erhöhen die HR gegenüber Mischungen aus dem Stand der Technik um 6 % und mehr.

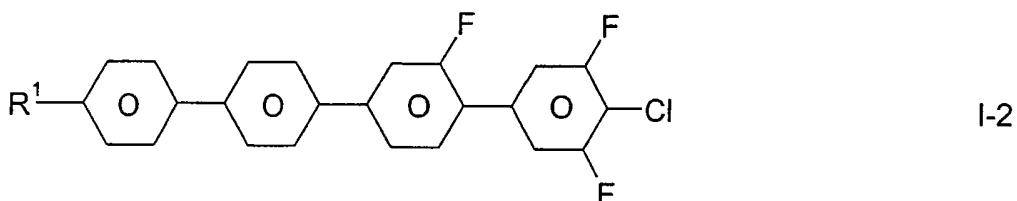
15

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind Verbindungen der Formeln I-1 bis I-10:

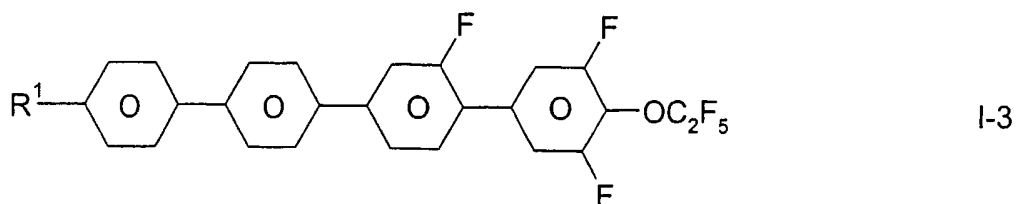
20



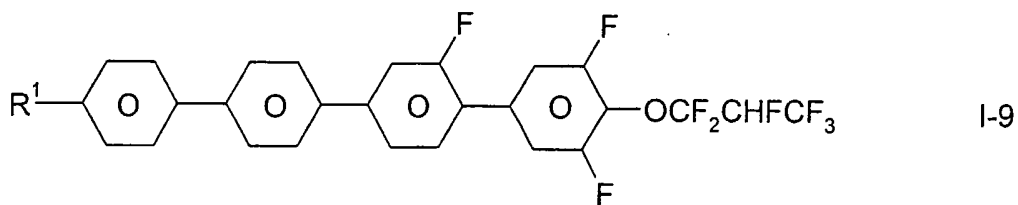
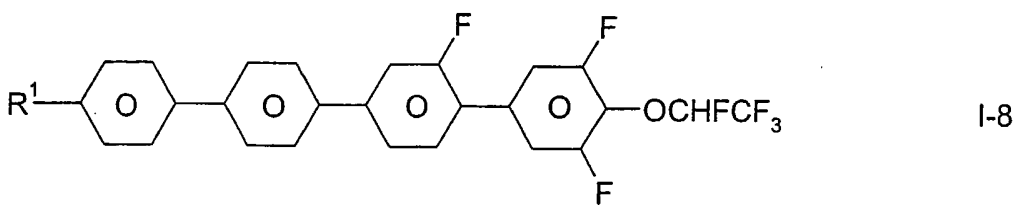
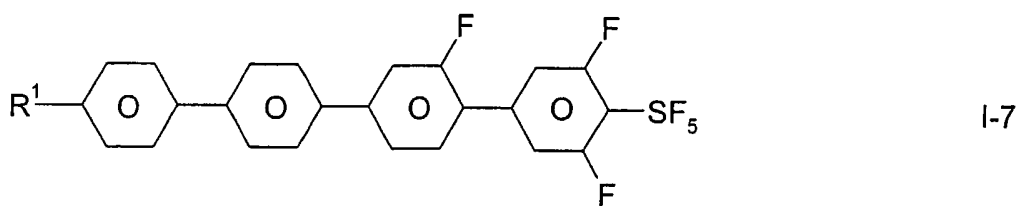
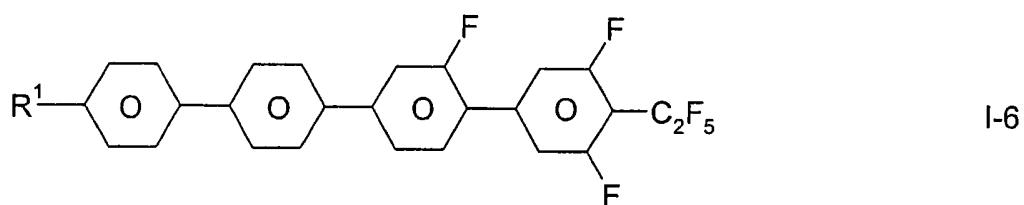
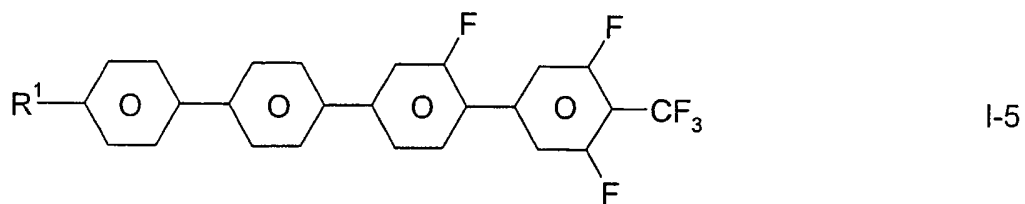
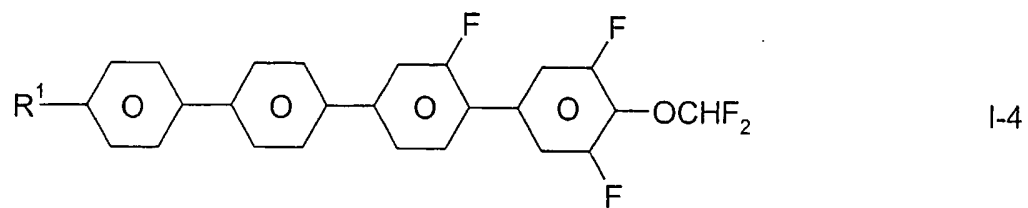
25

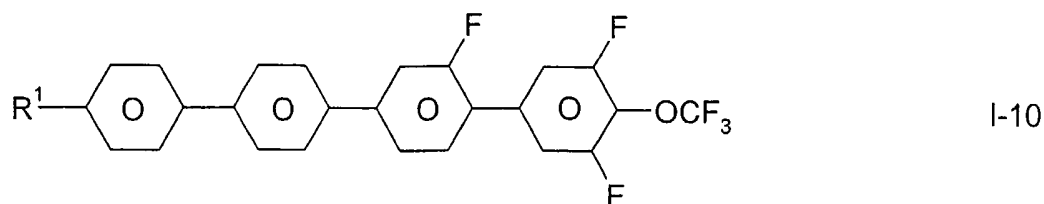


30



35





5

worin R<sup>1</sup> die in Formel I angegebene Bedeutung hat. Vorzugsweise bedeutet R<sup>1</sup> Alkyl, ferner Alkenyl.

10

Von diesen bevorzugten Verbindungen sind besonders bevorzugt solche der Formeln I-1, I-4, I-7 und I-10, insbesondere die der Formeln I-1 und I-10.

15

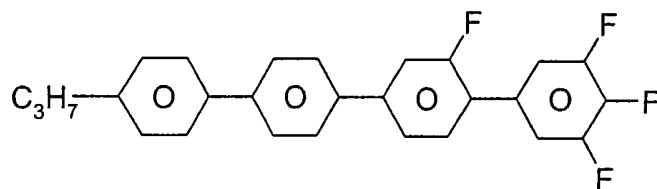
R<sup>1</sup> bedeutet in den Unterformeln I-1 bis I-10 vorzugsweise C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, ferner CH<sub>3</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, CH<sub>2</sub>=CH, CH<sub>3</sub>CH=CH, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>. Ganz besonders bevorzugt bedeutet R<sup>1</sup> n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Bevorzugte Ausführungsformen sind im folgenden angegeben:

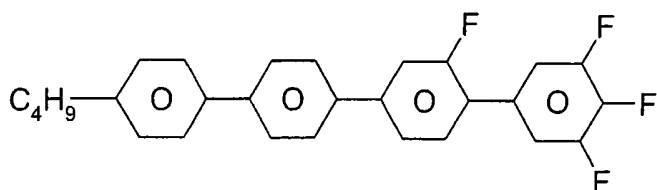
20

- Das Medium enthält ein, zwei oder mehr Verbindungen der Formeln I-1 bis I-10;
- Das Medium enthält vorzugsweise mindestens eine der folgenden Verbindungen

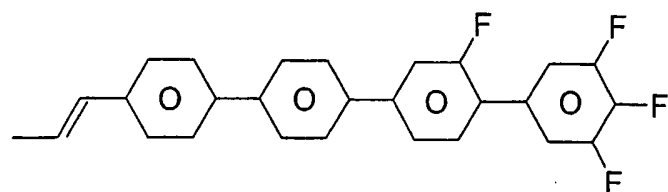
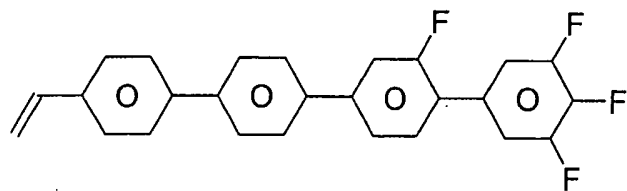
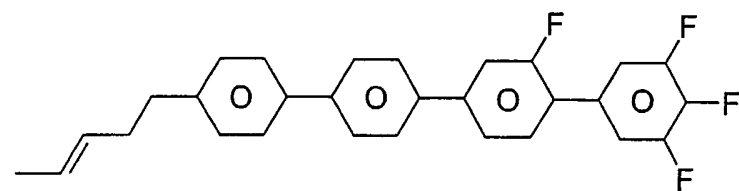
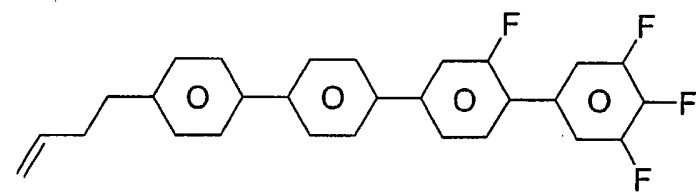
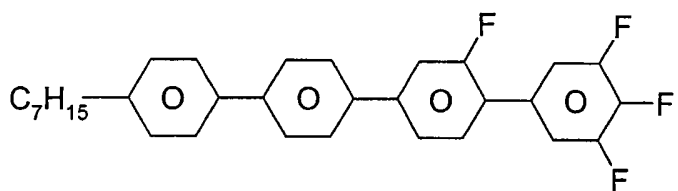
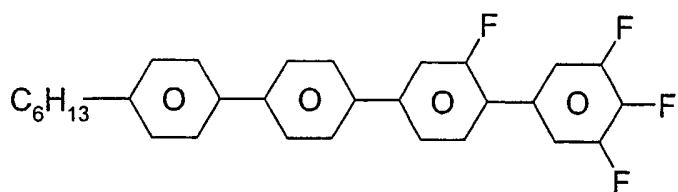
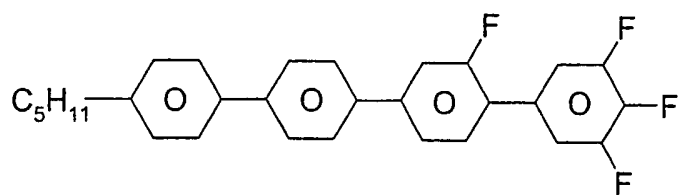
25

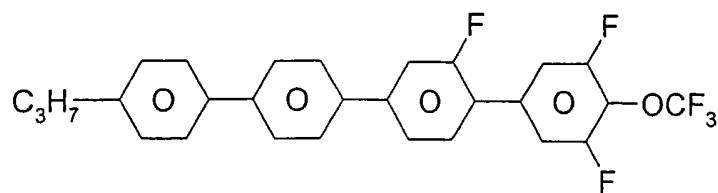


30

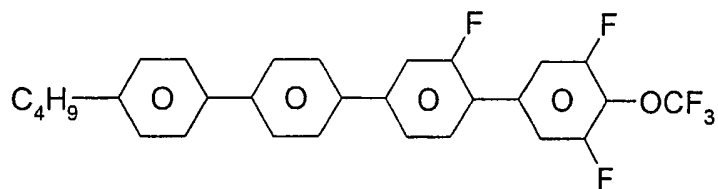


35

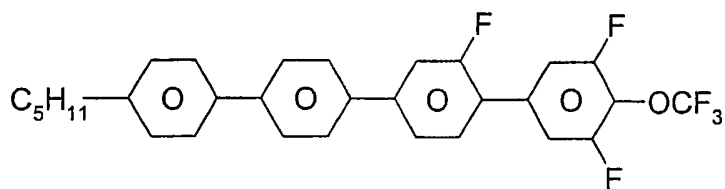




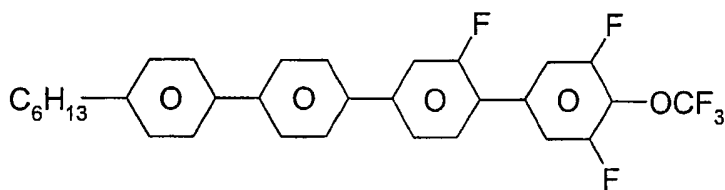
5



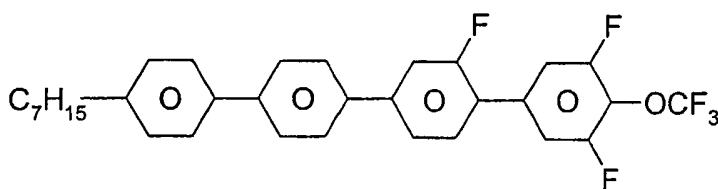
10



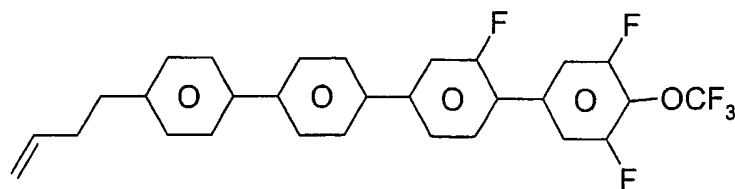
15



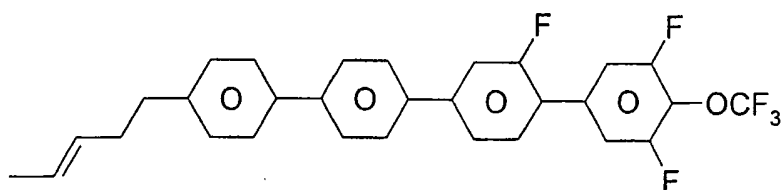
20



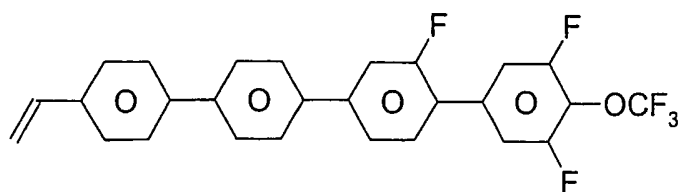
25



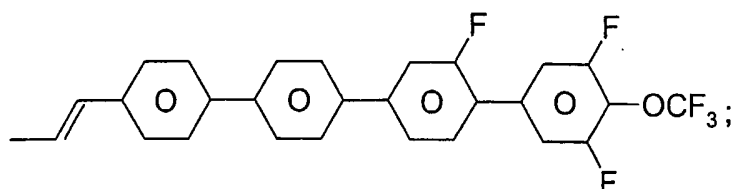
30



35

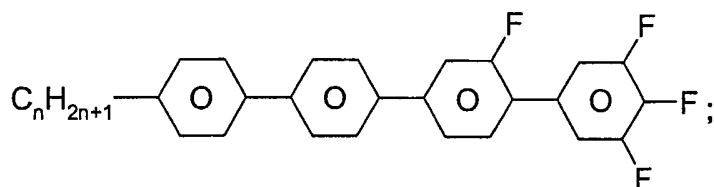


5



10

- Das Medium enthält vorzugsweise die Verbindung

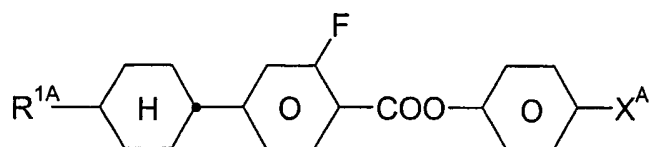


15

worin  $n = 3$  oder  $5$  ist. Bevorzugt sind ebenfalls Medien, die eine Verbindung mit  $n = 3$  und eine Verbindung mit  $n = 5$  enthalten.

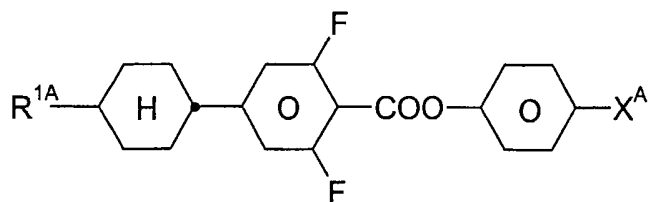
20

- Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA-1 bis IA-16,



IA-1

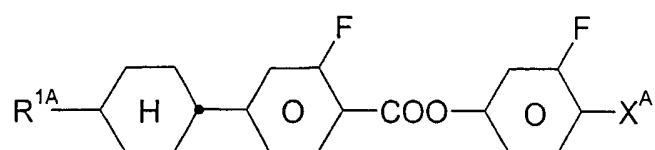
25



IA-2

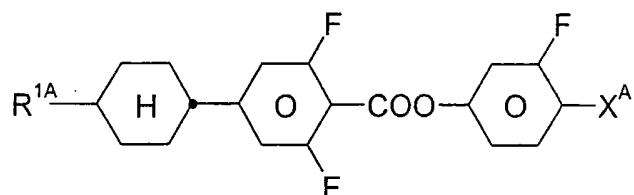
30

35



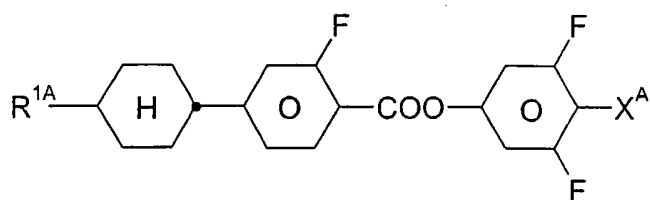
IA-3

5



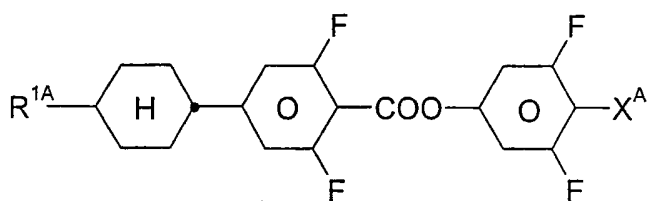
IA-4

10



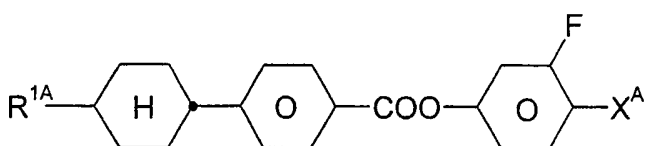
IA-5

15



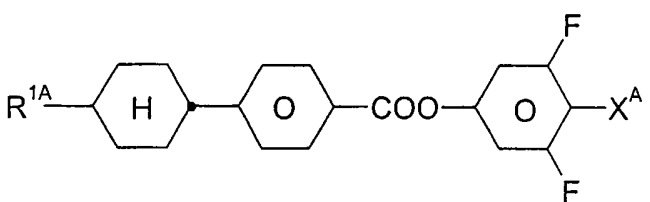
IA-6

20



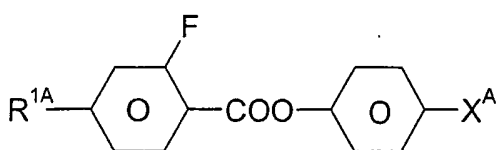
IA-7

25



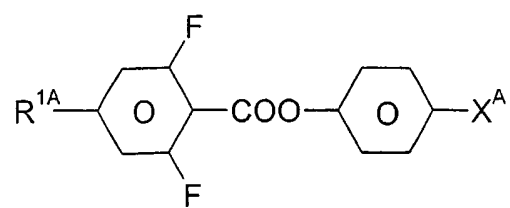
IA-8

30

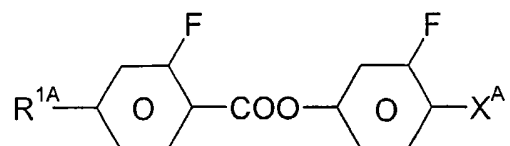


IA-9

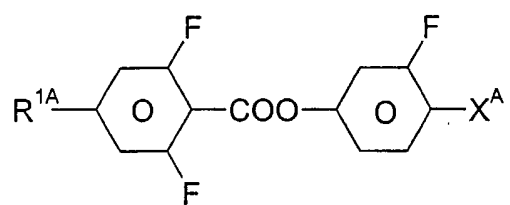
35



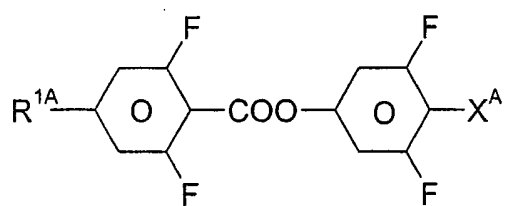
IA-10



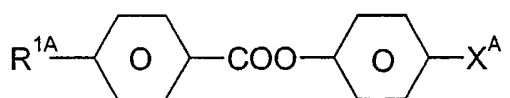
IA-11



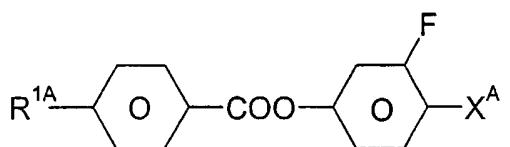
IA-12



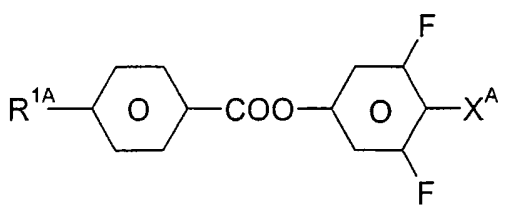
IA-13



IA-14



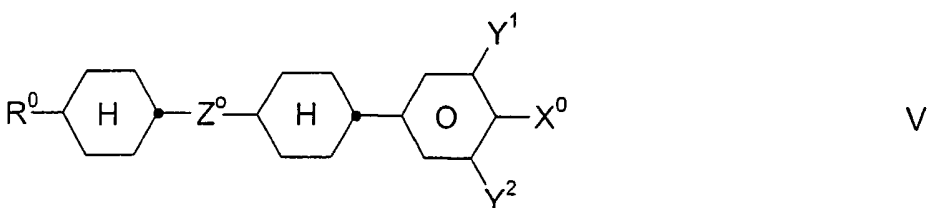
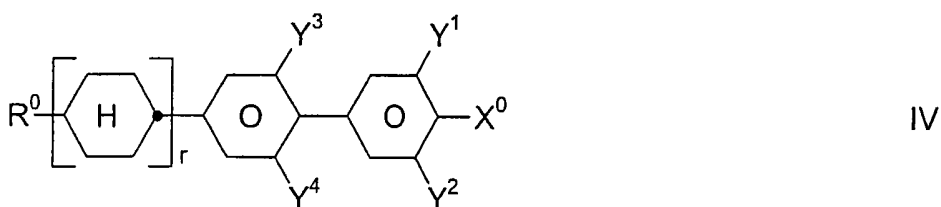
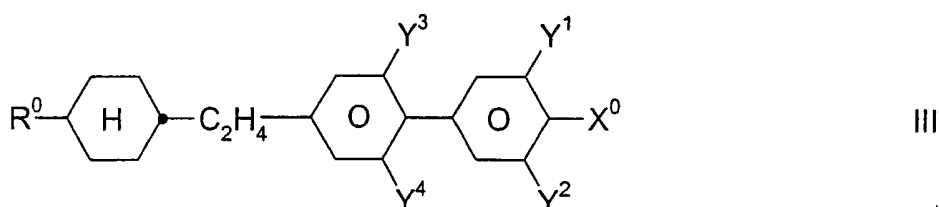
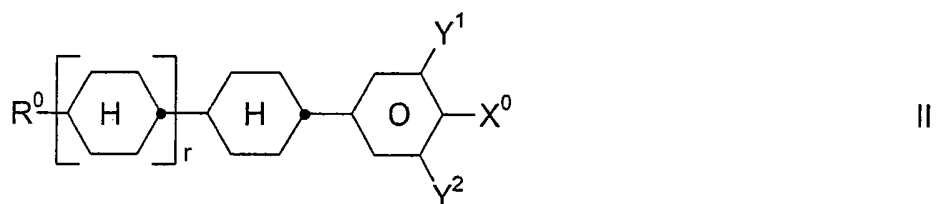
IA-15

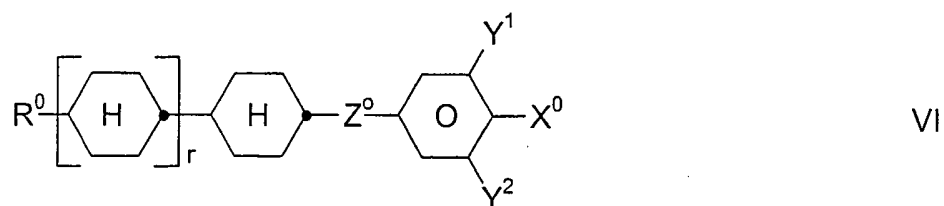


IA-16

Vorzugsweise bedeutet  $R^{1A}$  Alkyl oder Alkenyl, insbesondere  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$ ,  $n-C_5H_{11}$ ,  $n-C_6H_{13}$ ,  $CH_2=CH$ ,  $CH_3CH=CH$ ,  $CH_2=CHC_2H_4$  und  $CH_3CH=CHC_2H_4$ ,

- 5  $X^A$  bedeutet vorzugsweise F, Cl,  $CF_3$  oder  $OCF_3$ , ferner CN; Besonders bevorzugt sind die Verbindungen IA-1, IA-3, IA-5 und IA-8;
- 10 - Das Medium enthält ein, zwei, drei oder vier Verbindungen der Formel IA. Die Konzentration der Verbindung(en) der Formel IA in der erfindungsgemäßen Mischung beträgt 2-50 Gew.%, vorzugsweise 2-40 Gew.%, insbesondere 5-40 Gew.%.
- 15 - Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VI:



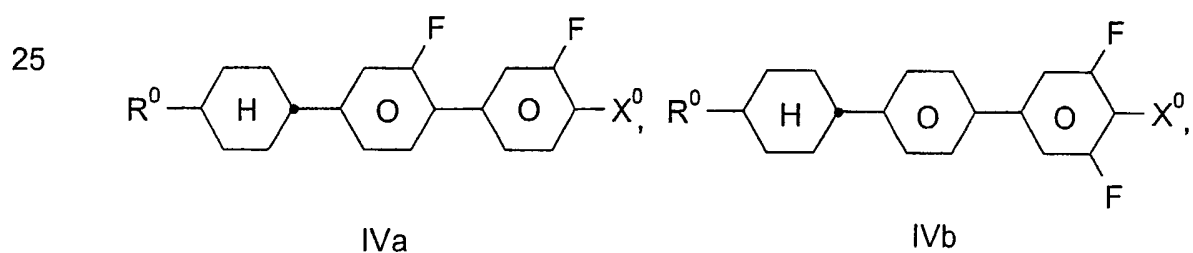


5

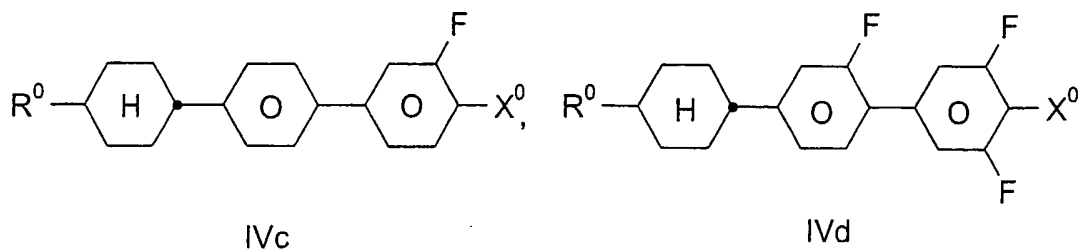
worin die einzelnen Reste die folgenden Bedeutungen haben:

- 10  $R^0$  Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 9 C-Atomen,
- $X^0$  F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Oxaalkyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen,
- 15  $Z^0$   $-C_2F_4-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C_2H_4-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-CF_2O-$  oder  $-OCF_2-$ ,
- $Y^1$  bis  $Y^4$  jeweils unabhängig voneinander H oder F,
- 20  $r$  0 oder 1.

Die Verbindung der Formel IV ist vorzugsweise

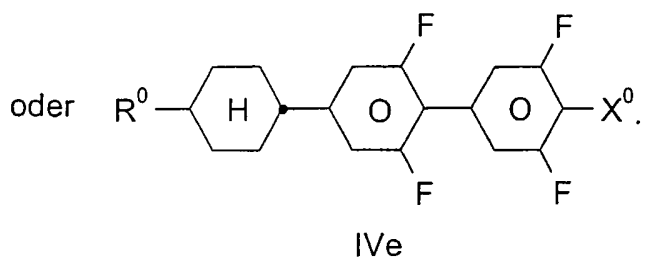


30

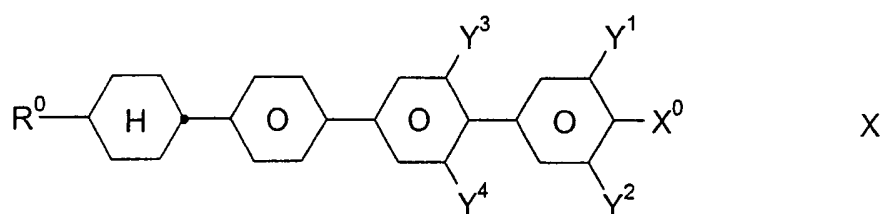
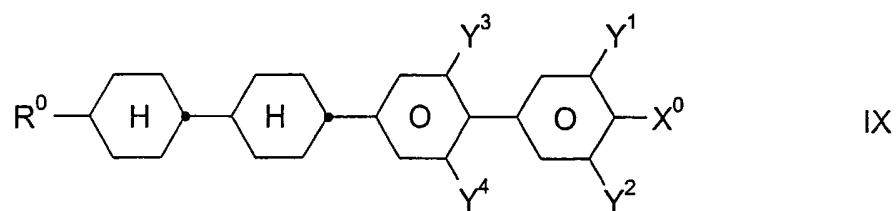
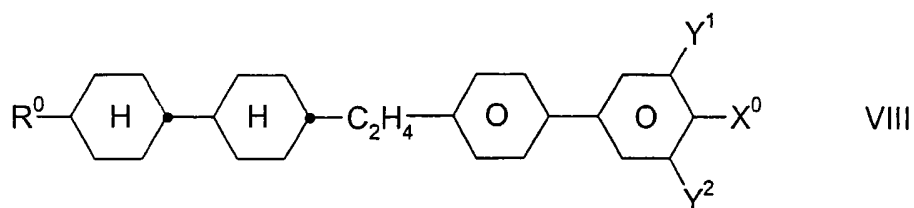
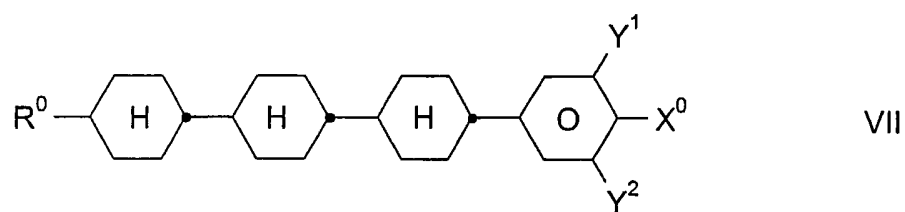


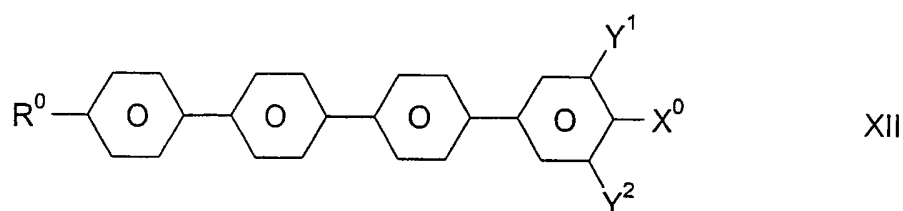
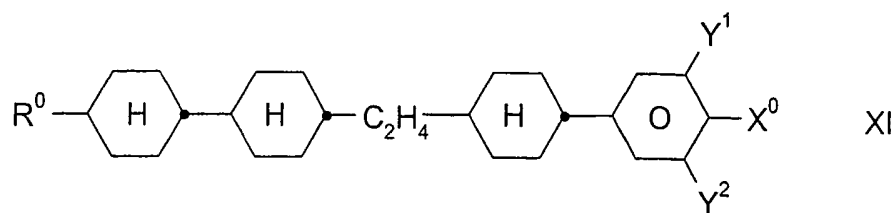
35

- 31 -



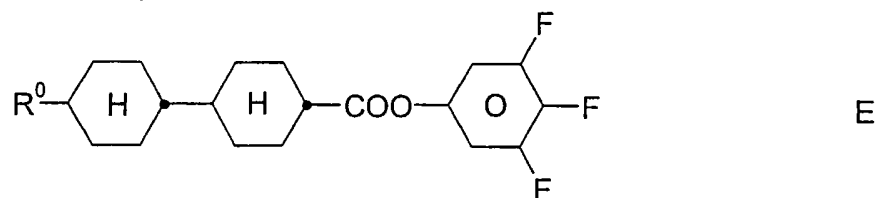
- Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln VII bis XII:





15 worin  $R^0$ ,  $X^0$  und  $Y^{1-4}$  jeweils unabhängig voneinander eine der in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.  $X^0$  ist vorzugsweise F, Cl,  $CF_3$ ,  $OCF_3$  oder  $OCHF_2$ .  $R^0$  bedeutet vorzugsweise Alkyl, Alkoxy, Oxaalkyl, Fluoralkyl oder Alkenyl mit jeweils bis zu 6 C-Atomen.

- 20 - Das Medium enthält zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel E,

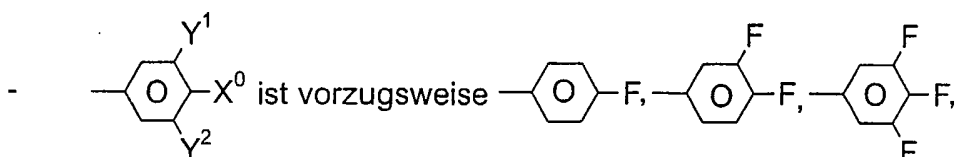


worin  $R^0$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen hat;

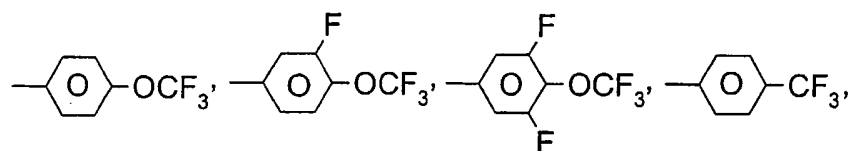
- 30 - Der Anteil der Verbindungen der Formel E ist vorzugsweise 5-30 Gew.%, insbesondere 10-25 Gew.%;
- 35 - Der Anteil an Verbindungen der Formeln I und IA zusammen beträgt im Gesamtgemisch mindestens 10 Gew.%, vorzugsweise  $\geq 15$  Gew.% und insbesondere  $\geq 20$  Gew.%;

- Der Anteil an Verbindungen der Formel I beträgt im Gesamtgemisch 0,01 bis 50, besonders bevorzugt 0,1 bis 40 Gew.%;
- Der Anteil an Verbindungen der Formeln II bis VI im Gesamtgemisch beträgt 10 bis 80 Gew.%;

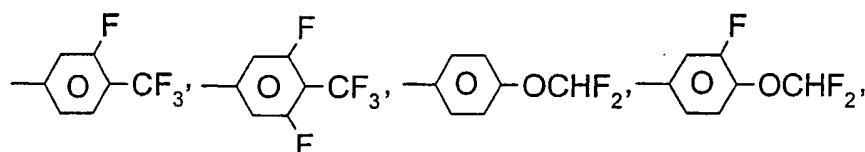
5



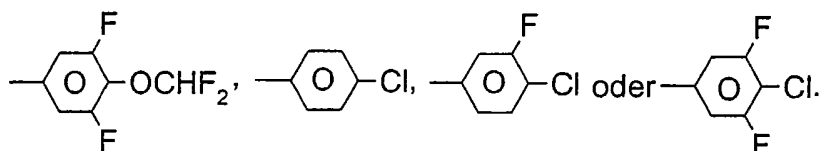
10



15



20



- Das Medium enthält Verbindungen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI;

25

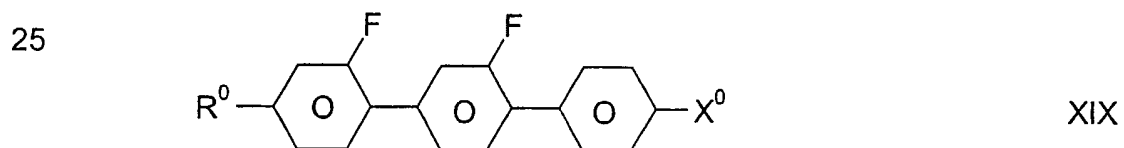
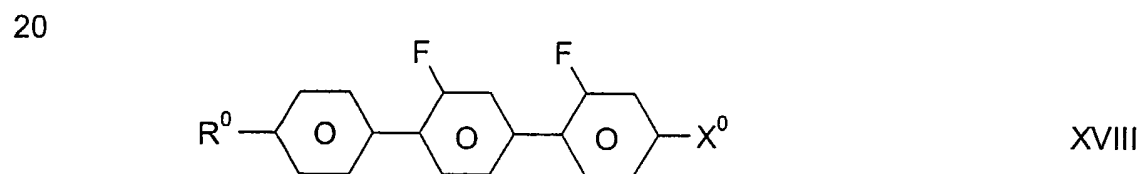
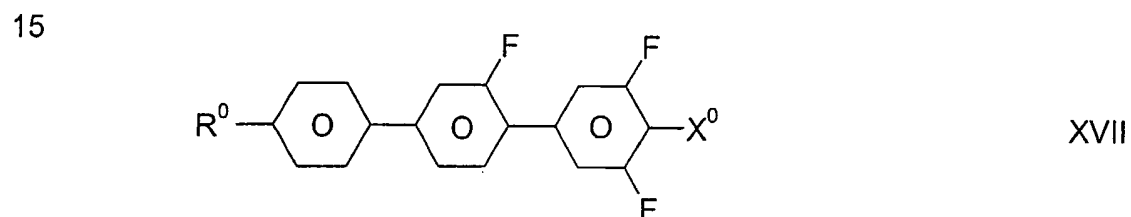
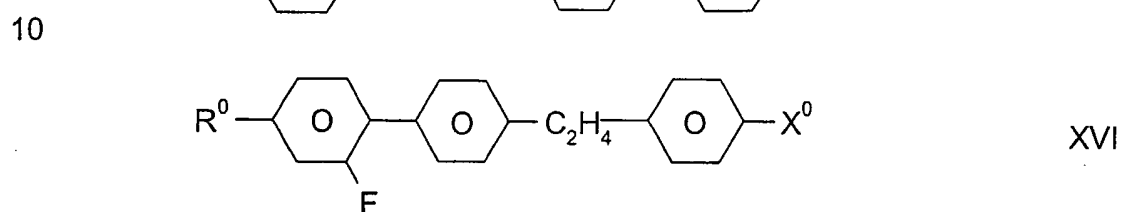
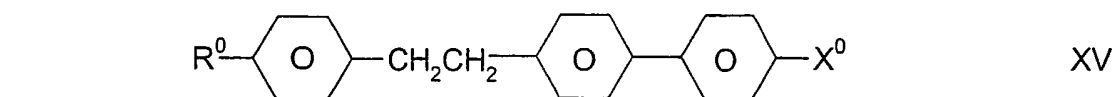
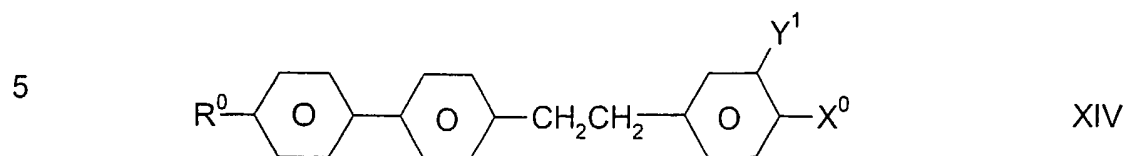
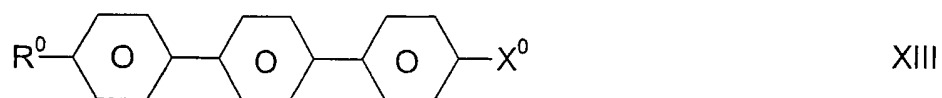
- $R^0$  ist geradkettiges Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen;

- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen der Formeln I, IA, II-VI, wobei im wesentlichen  $\geq 50$  Gew.% bedeutet.

30

- Das Medium enthält weitere Verbindungen, vorzugsweise ausgewählt aus der folgenden Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln XIII bis XIX:

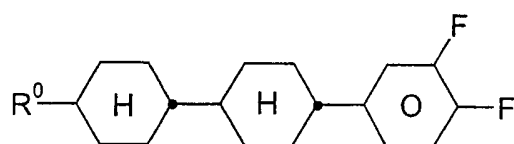
35



30 worin  $R^0$  und  $X^0$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.  $X^0$  bedeutet vorzugsweise F oder Cl. Die Konzentration der Verbindungen der Formeln XIII bis XIX beträgt vorzugsweise 0,05-30 Gew.%, insbesondere 1-25 Gew.%.

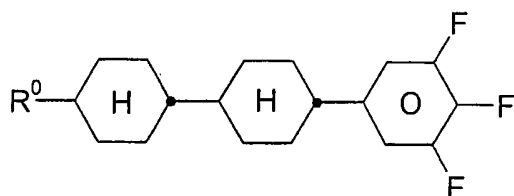
- Das Medium enthält vorzugsweise 5-35 Gew.% der Verbindung IVa.
- Das Medium enthält vorzugsweise eine, zwei oder drei Verbindungen der Formel IVa, worin  $X^0$  F oder  $OCF_3$  bedeutet.
- Das Medium enthält vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIg,

5



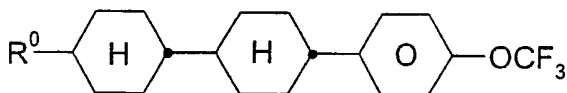
IIa

15



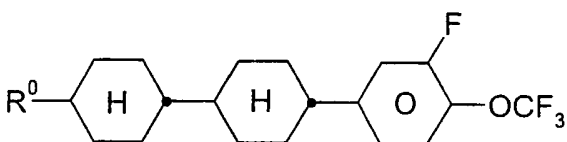
IIb

20



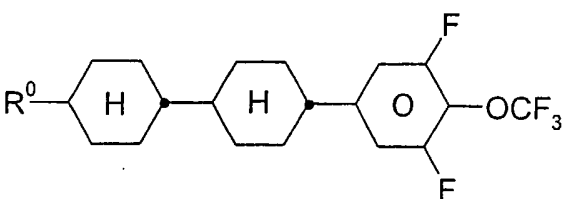
IIc

25

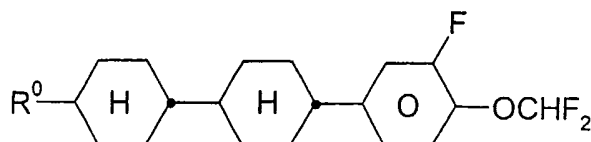


IIId

30



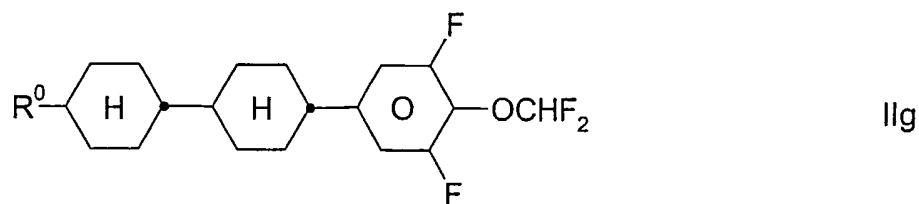
IIe



IIIf

35

- 36 -



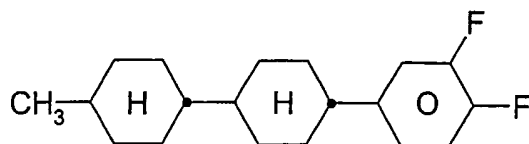
5

worin  $R^0$  die oben angegebenen Bedeutungen hat. In den Verbindungen der Formeln IIa-IIg bedeutet  $R^0$  vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl und n-Pentyl.

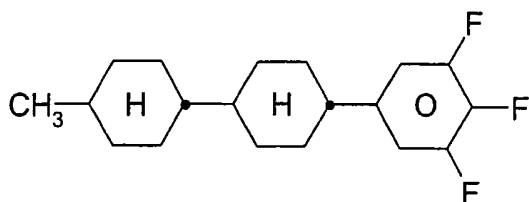
10

- Das Gewichtsverhältnis I bzw. I + IA : (II + III + IV + V + VI) ist vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1.
- Das Medium besteht im wesentlichen aus Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln IA und I bis XIX.
- Der Anteil der Verbindungen der Formel IVb, IVc und/oder IVd, worin  $X^0$  Fluor und  $R^0$   $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$ ,  $n-C_4H_9$  oder  $n-C_5H_{11}$  bedeutet, beträgt im Gesamtgemisch 2 bis 25 Gew.%, insbesondere 2 bis 20 Gew.%.
- Das Medium enthält vorzugsweise Verbindungen der Formeln II bis VI, worin  $R^0$  Methyl bedeutet. Insbesondere bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Medium Verbindungen der Formeln

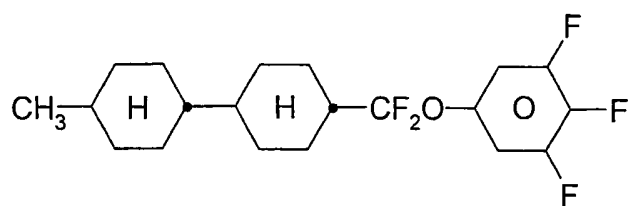
25



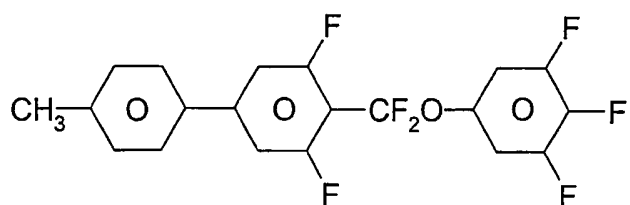
30



35



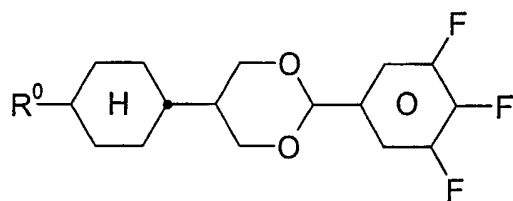
5



10

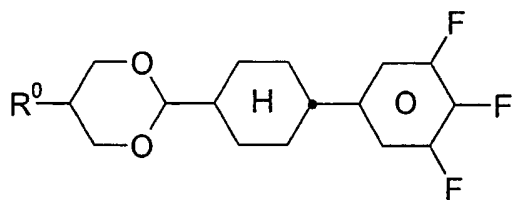
- Das Medium enthält vorzugsweise ein, zwei oder mehr, vorzugsweise ein, zwei oder mehr Dioxan-Verbindungen der Formeln D-1 bis D-4,

15



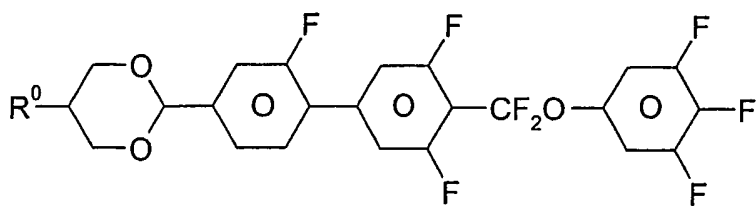
D-1

20



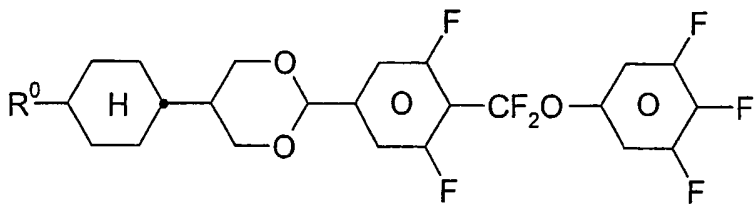
D-2

25



D-3

30



D-4

35

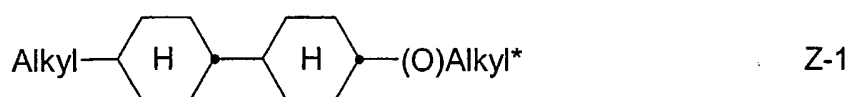
worin  $R^0$  die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Der Anteil der Dioxan-Verbindungen D-1 bis D-4 in den erfindungs-  
gemäßen Mischungen beträgt vorzugsweise 0-40 Gew.%, insbeson-  
dere 5-35 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 8-30 Gew.%.

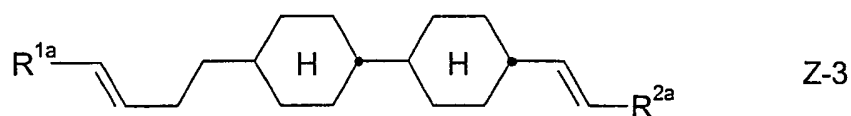
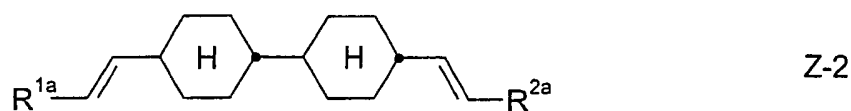
5

- Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei oder mehr Zweikern-  
Verbindungen der Formeln Z-1 bis Z-10,

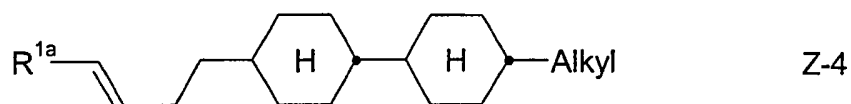
10



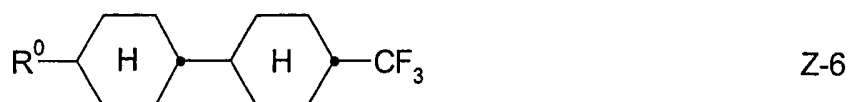
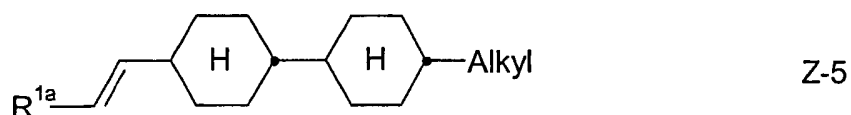
15



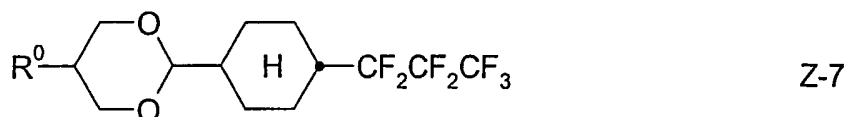
20



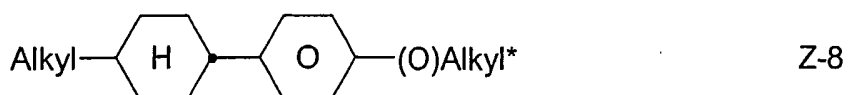
25

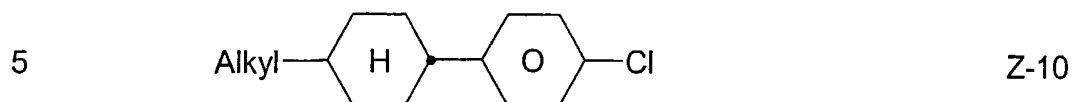
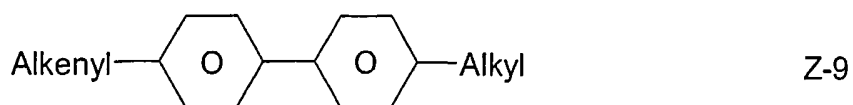


30



35

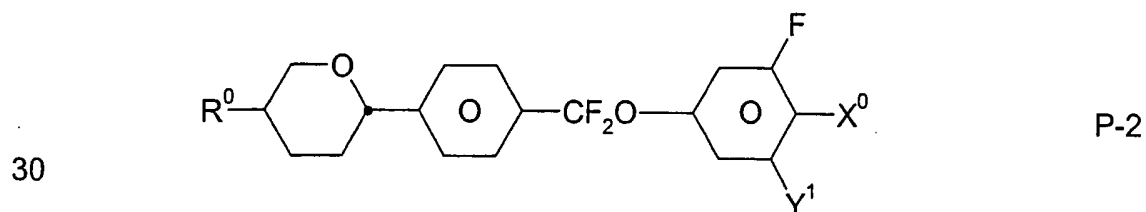
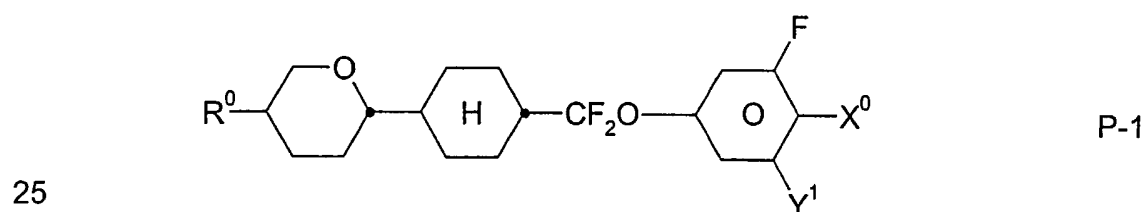




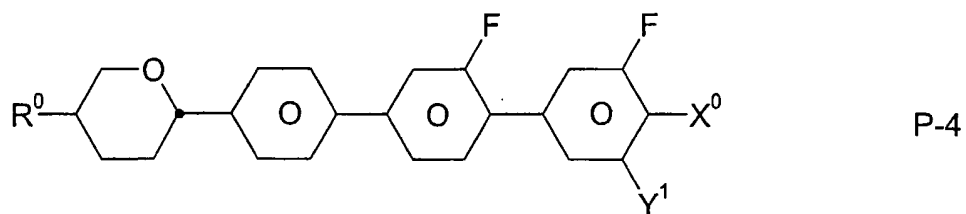
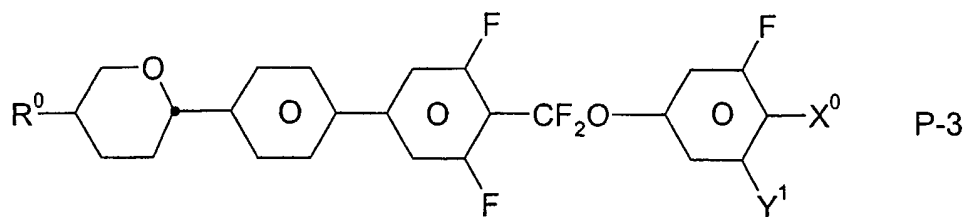
10 worin  $R^{1a}$  und  $R^{2a}$  jeweils unabhängig voneinander H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$  oder  $n-C_3H_7$  bedeuten. Alkyl und Alkyl\* bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 1-7 C-Atomen. Alkenyl bedeutet geradkettiges Alkenyl mit 2-7 C-Atomen.  $R^0$  hat die oben angegebenen Bedeutungen. In den Verbindungen Z-6 und Z-7 bedeutet  $R^0$  vorzugsweise geradkettiges Alkyl oder Alkenyl.

15 Von den genannten Zweikern-Verbindungen sind besonders bevorzugt die Verbindungen der Formeln Z-1, Z-2, Z-5, Z-6 und Z-8.

20 - Das Medium enthält zusätzlich ein, zwei oder mehr Verbindungen mit einem Pyranring der Formeln P-1 bis P-4:



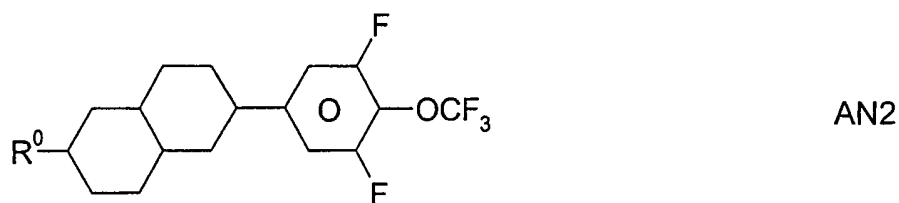
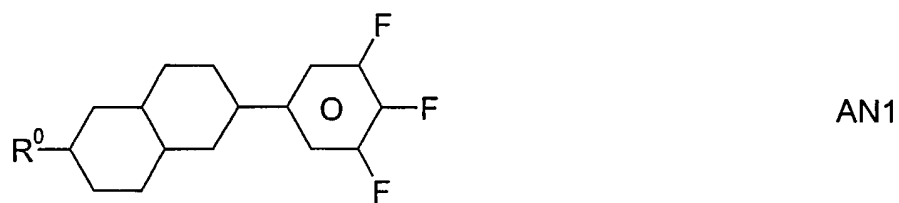
35

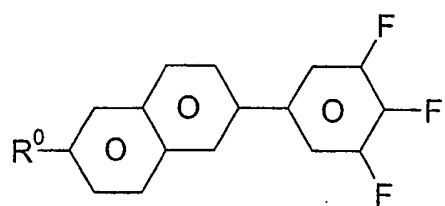


15 worin  $R^0$ ,  $X^0$  und  $Y^1$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.

Der Anteil einer oder mehrerer Pyranverbindungen der Formeln P-1 bis P-4 beträgt vorzugsweise in den erfindungsgemäßen Mischungen 2-30 Gew.%, insbesondere 5-20 Gew.%.

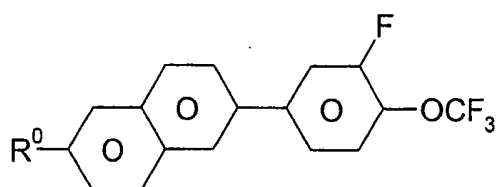
- 20 - Das Medium enthält zusätzlich eine, zwei oder mehr Verbindungen mit annelierten Ringen der Formeln AN1 bis AN11:





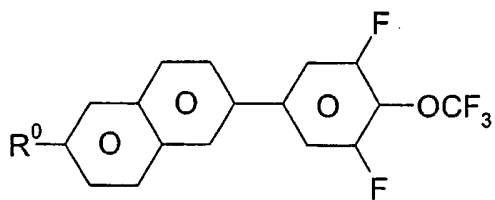
AN3

5



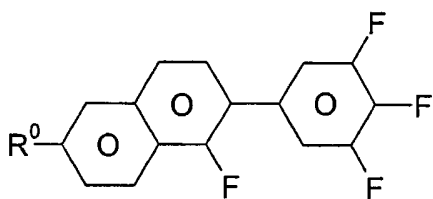
AN4

10



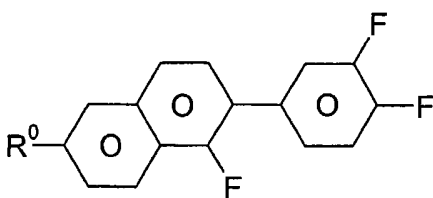
AN5

15



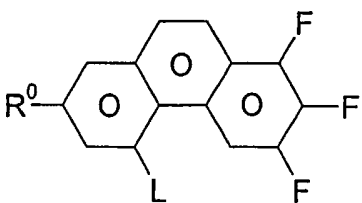
AN6

20



AN7

25

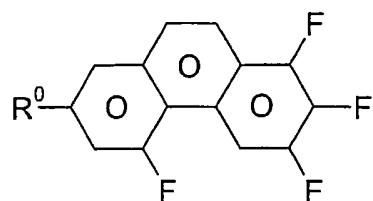


AN8

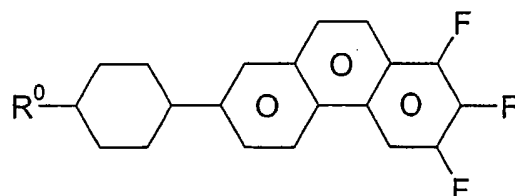
30

(L = H oder F)

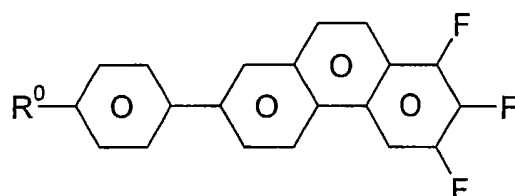
35



AN9



AN10



AN11

worin  $R^0$  die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Der Anteil an Verbindungen der Formeln AN1 bis AN11 in den erfindungsgemäßen Mischungen ist vorzugsweise 1-20 Gew.%.

- Die erfindungsgemäßen Mischungen zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie Klärpunkte von  $> 75\text{ °C}$  und Schwellen von  $< 2,5\text{ V}$  aufweisen.

Es wurde gefunden, dass bereits ein relativ geringer Anteil an Verbindungen der Formeln I und IA im Gemisch mit üblichen Flüssigkristallmaterialien, insbesondere jedoch mit einer oder mehreren Verbindungen der Formeln II, III, IV, V und/oder VI zu einer beträchtlichen Erniedrigung der Schwellenspannung führt, wobei gleichzeitig breite nematische Phasen mit tiefen Übergangstemperaturen smektisch-nematisch beobachtet werden, wodurch die Lagerstabilität verbessert wird. Gleichzeitig zeigen die Mischungen sehr gute Werte für die VHR bei UV-Belastung.

Der Ausdruck "Alkyl" bzw. "Alkyl\*" umfasst geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 1-6 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

5

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2-7 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-4-Alkenyl. Beispiele besonders 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.

10

15

Der Ausdruck "Fluoralkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Gruppen mit endständigem 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.

20

Der Ausdruck "Oxaalkyl" bzw. "Alkoxy" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 6 bedeuten. m kann auch 0 bedeuten. Vorzugsweise ist n = 1 und m 1-6 oder m = 0 und n = 1-3.

25

Durch geeignete Wahl der Bedeutungen von R<sup>0</sup> und X<sup>0</sup> können die Ansprechzeiten, die Schwellenspannung, die Steilheit der Transmissionskennlinien etc. in gewünschter Weise modifiziert werden. Beispielsweise führen 1E-Alkenylreste, 3E-Alkenylreste, 2E-Alkenyloxyreste und dergleichen in der Regel zu kürzeren Ansprechzeiten, verbesserten nematischen Tendenzen und einem höheren Verhältnis der elastischen Konstanten k<sub>33</sub> (bend) und k<sub>11</sub> (splay) im Vergleich zu Alkyl- bzw. Alkoxyresten. 4-Alkenylreste, 3-Alkenylreste und dergleichen ergeben im allgemeinen tiefere Schwellenspannungen und kleinere Werte von k<sub>33</sub>/k<sub>11</sub> im Vergleich zu Alkyl- und Alkoxyresten.

30

35

Eine -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe führt im allgemeinen zu höheren Werten von  $k_{33}/k_{11}$  im Vergleich zu einer einfachen Kovalenzbindung. Höhere Werte von  $k_{33}/k_{11}$  ermöglichen z.B. flachere Transmissionskennlinien in TN-Zellen mit 90° Verdrillung (zur Erzielung von Grautönen) und steilere Transmissionskennlinien in STN-, SBE- und OMI-Zellen (höhere Multiplexierbarkeit) und umgekehrt. Höhere Werte für  $K_1$  ermöglichen schnellere Schaltzeiten.

Das optimale Mengenverhältnis der Verbindungen der Formeln I, IA und II + III + IV + V + VI hängt weitgehend von den gewünschten Eigenschaften, von der Wahl der Komponenten der Formeln I, IA, II, III, IV, V und/oder VI und 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 IA, 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 IA, I bis XIX sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Medien Verbindungen der Formel II bis VI (vorzugsweise II, III und/oder IV, worin  $X^0$  F, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH=CF<sub>2</sub>, OCF=CF<sub>2</sub> oder OCF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>H bedeutet. Eine günstige synergistische Wirkung mit den Verbindungen der Formeln I und IA führt zu besonders vorteilhaften Eigenschaften. Insbesondere Mischungen enthaltend Verbindungen der Formeln I, IA, II-VI und D-1, D-2, D-3 und D-4 zeichnen sich durch ihre niedrige Schwellenspannung aus.

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

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 verdrehten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

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

Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze, wie z. B. UV-Stabilisatoren wie Tinuvin® der Fa. Ciba, Antioxidantien, Radikalfänger, etc. enthalten. Beispielsweise können 0-15 % pleochroitische Farbstoffe oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Geeignete Stabilisatoren und Dotierstoffe werden nachfolgend in den Tabellen C und D genannt.

C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S<sub>c</sub> eine smektisch C, N eine nematische und I die isotrope Phase.

V<sub>10</sub> bezeichnet die Spannung für 10 % Transmission (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). t<sub>on</sub> bezeichnet die Einschaltzeit und t<sub>off</sub> die Ausschaltzeit bei einer Betriebsspannung entsprechend dem 2,0fachen Wert von V<sub>10</sub>. Δn bezeichnet die optische Anisotropie. Δε bezeichnet die dielektrische Anisotropie (Δε = ε<sub>||</sub> - ε<sub>⊥</sub>, wobei ε<sub>||</sub> die Dielektrizitätskonstante

parallel zu den Moleküllängsachsen und  $\epsilon_{\perp}$  die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). Die elektro-optischen Daten werden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d.h. bei einem  $d \cdot \Delta n$ -Wert von  $0,5 \mu\text{m}$ ) bei  $20^{\circ}\text{C}$  gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Die optischen Daten werden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

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  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  und  $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste mit  $n$  bzw.  $m$  C-Atomen;  $n$  und  $m$  sind ganze Zahlen und bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten  $\text{R}^{1*}$ ,  $\text{R}^{2*}$ ,  $\text{L}^{1*}$  und  $\text{L}^{2*}$ :

- 47 -

|    | Code für R <sup>1*</sup> ,<br>R <sup>2*</sup> , L <sup>1*</sup> , L <sup>2*</sup> , L <sup>3*</sup> | R <sup>1*</sup>                          | R <sup>2*</sup>                         | L <sup>1*</sup> | L <sup>2*</sup> |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|-----------------|
| 5  | nm                                                                                                  | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>        | H               | H               |
|    | nOm                                                                                                 | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | OC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>       | H               | H               |
|    | nO.m                                                                                                | OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>        | C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>        | H               | H               |
|    | n                                                                                                   | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | CN                                      | H               | H               |
|    | nN.F                                                                                                | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | CN                                      | F               | H               |
| 10 | nN.F.F                                                                                              | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | CN                                      | F               | F               |
|    | nF                                                                                                  | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | F                                       | H               | H               |
|    | nCl                                                                                                 | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | Cl                                      | H               | H               |
|    | nOF                                                                                                 | OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>        | F                                       | H               | H               |
| 15 | nF.F                                                                                                | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | F                                       | F               | H               |
|    | nF.F.F                                                                                              | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | F                                       | F               | F               |
|    | nmF                                                                                                 | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>        | F               | H               |
|    | nOCF <sub>3</sub>                                                                                   | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | OCF <sub>3</sub>                        | H               | H               |
|    | nOCF <sub>3</sub> .F                                                                                | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | OCF <sub>3</sub>                        | F               | H               |
| 20 | n-Vm                                                                                                | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>         | -CH=CH-C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> | H               | H               |
|    | nV-Vm                                                                                               | C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -CH=CH- | -CH=CH-C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub> | H               | H               |

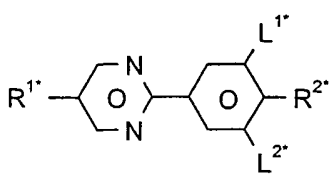
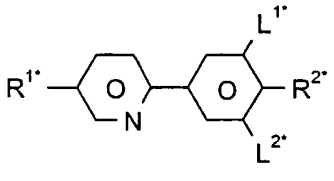
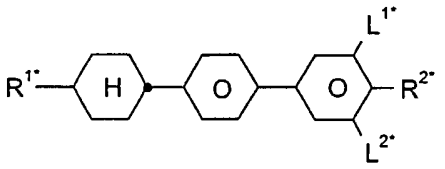
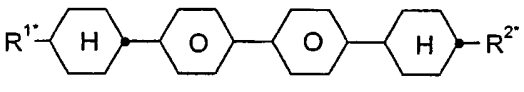
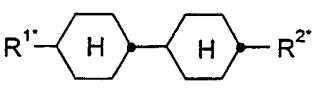
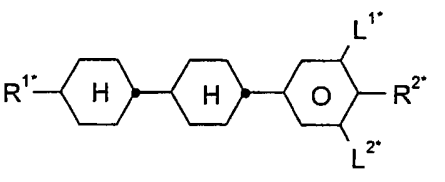
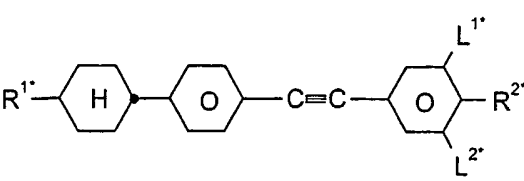
Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

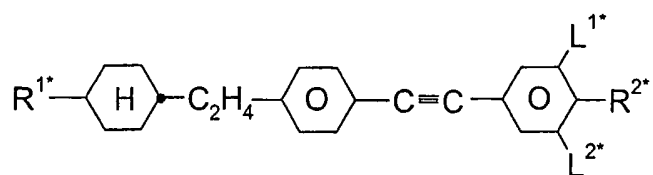
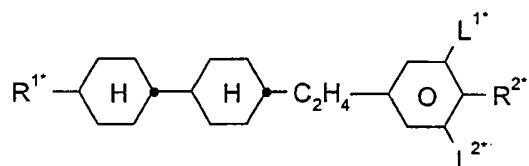
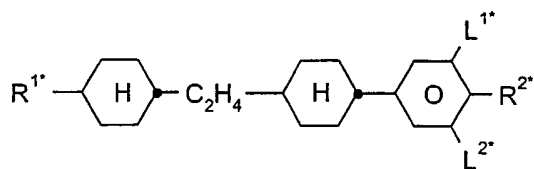
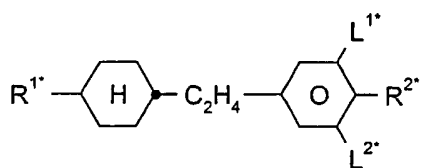
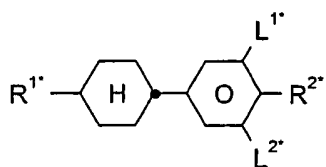
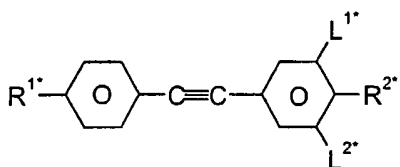
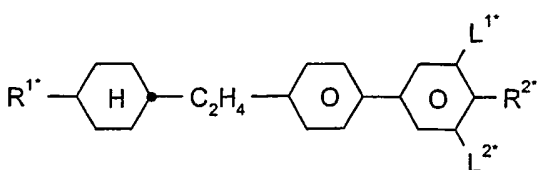
25

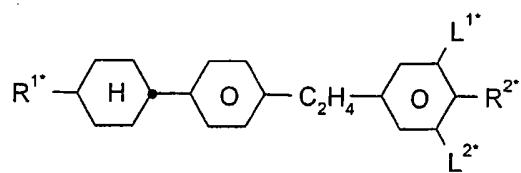
30

35

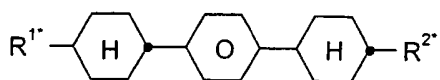
**Tabelle A**

|    |                                                                                     |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  |    |
|    | <b>PYP</b>                                                                          |
| 10 |    |
|    | <b>PYRP</b>                                                                         |
| 15 |   |
|    | <b>BCH</b>                                                                          |
| 20 |  |
|    | <b>CBC</b>                                                                          |
|    |  |
|    | <b>CCH</b>                                                                          |
| 25 |  |
|    | <b>CCP</b>                                                                          |
| 30 |  |
| 35 | <b>CPTP</b>                                                                         |

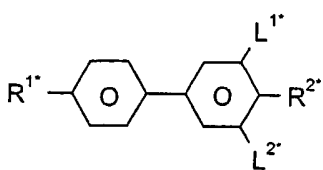
5 **CEPTP**10 **ECCP**15 **CECF**20 **EPCH**25 **PCH**30 **PTP**35 **BECH**



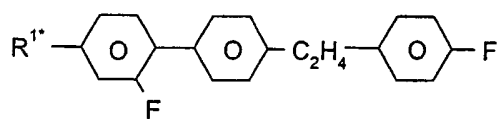
5

**EBCH****CPC**

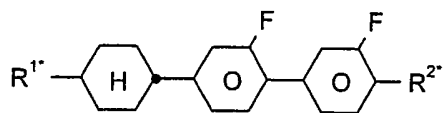
10

**B**

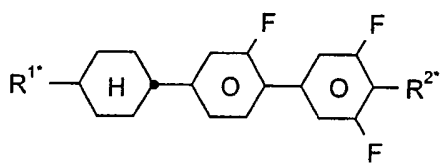
15

**FET-nF**

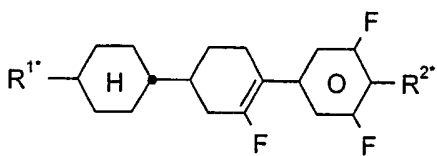
20

**CGG**

25

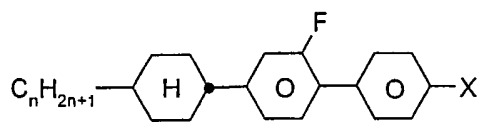
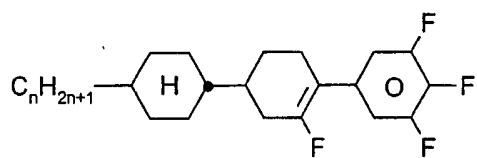
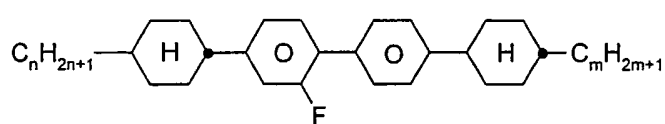
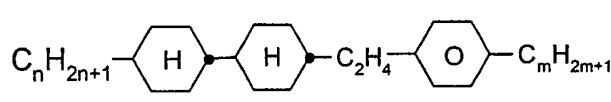
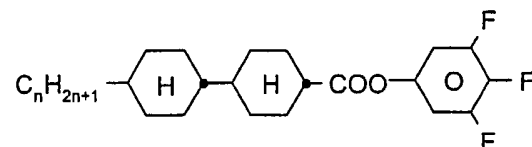
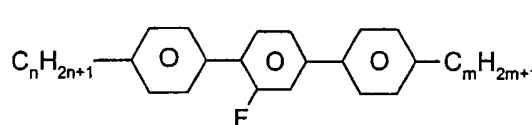
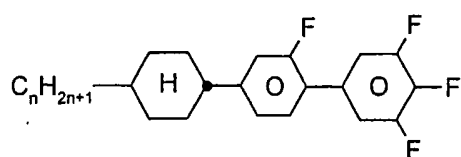
**CGU**

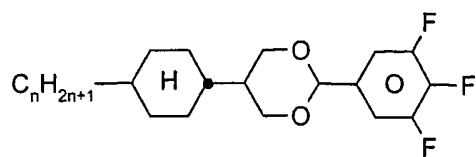
30

**CFU**

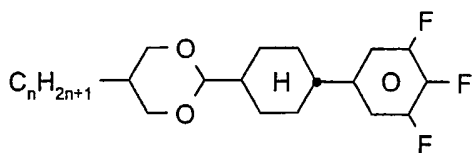
35

**Tabelle B**

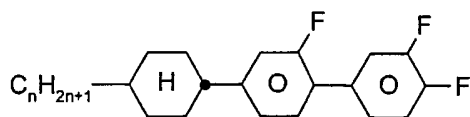
|    |                                                                                                        |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5  | <br><b>BCH-n.Fm</b>   |
| 10 | <br><b>CFU-n-F</b>    |
| 15 | <br><b>CBC-nmF</b>    |
| 20 | <br><b>ECCP-nm</b>  |
| 25 | <br><b>CCZU-n-F</b> |
| 30 | <br><b>T-nFm</b>    |
| 35 | <br><b>CGU-n-F</b>  |

**CDU-n-F**

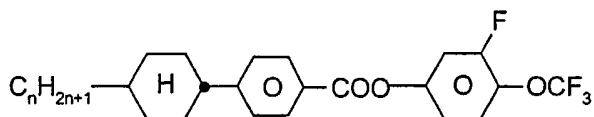
5

**DCU-n-F**

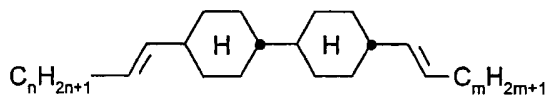
10

**CGG-n-F**

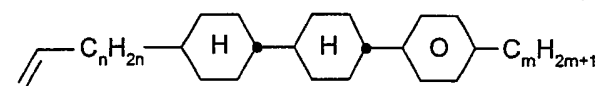
15

**CPZG-n-OT**

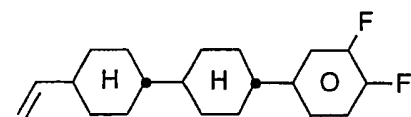
20

**CC-nV-Vm**

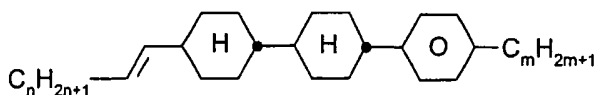
25

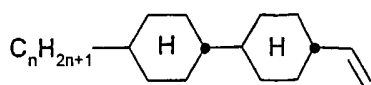
**CCP-Vn-m**

30

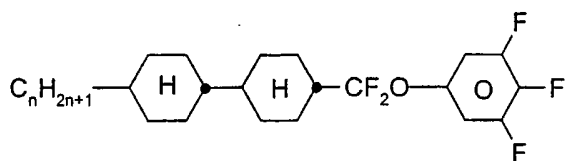
**CCG-V-F**

35

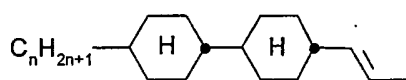
**CCP-nV-m**

**CC-n-V**

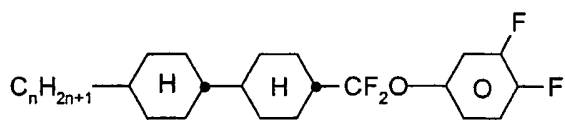
5

**CCQU-n-F**

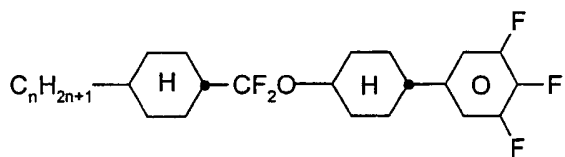
10

**CC-n-V1**

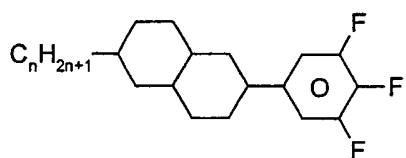
15

**CCQG-n-F**

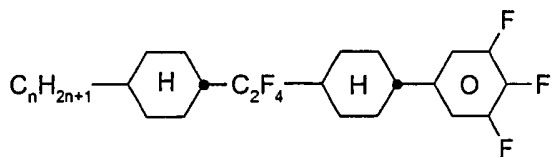
20

**CQCU-n-F**

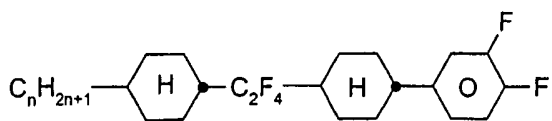
25

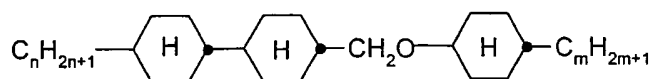
**Dec-U-n-F**

30

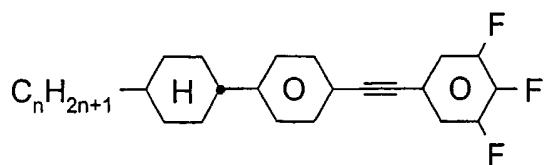
**CWCU-n-F**

35

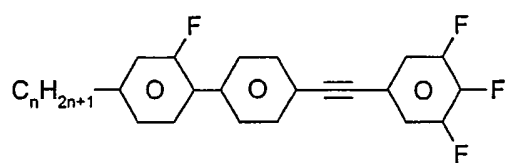
**CWCG-n-F**

**CCOC-n-m**

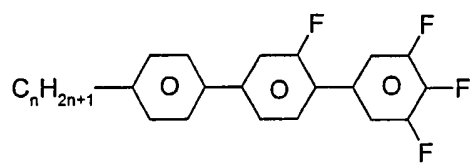
5

**CPTU-n-F**

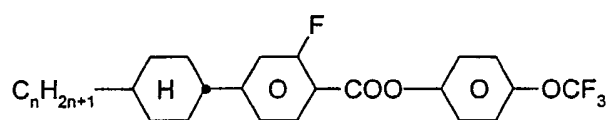
10

**GPTU-n-F**

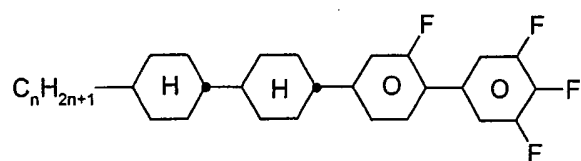
15

**PGU-n-F**

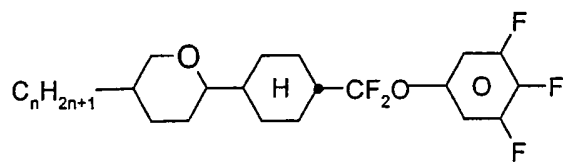
20

**CGZP-n-OT**

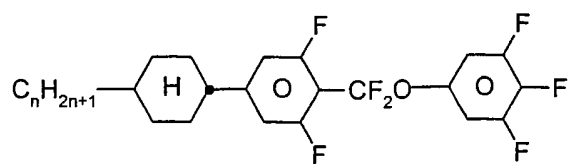
25

**CCGU-n-F**

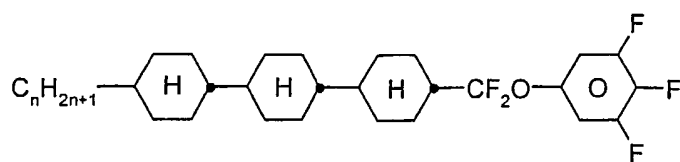
30

**CUQU-n-F**

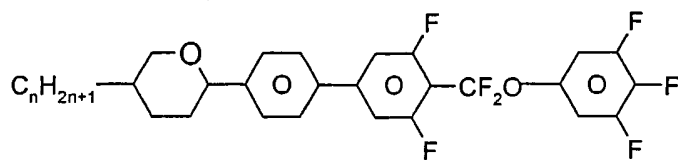
35

**ACQU-n-F**

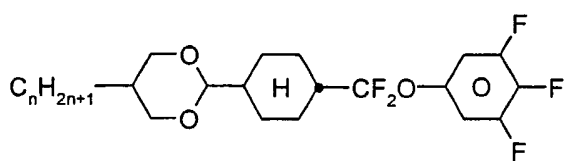
5

**CCCQU-n-F**

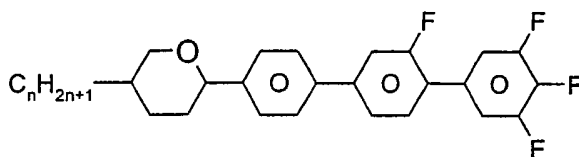
10

**APUQU-n-F**

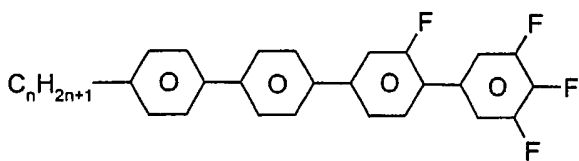
15

**DCQU-n-F**

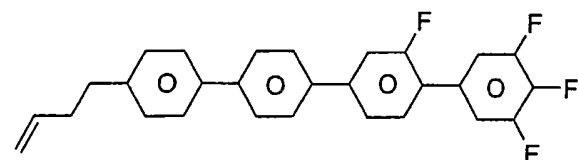
20

**APGU-n-F**

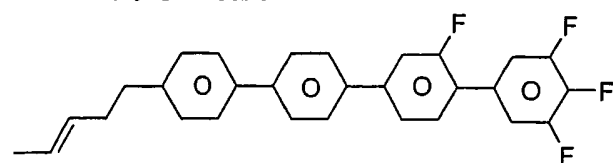
25

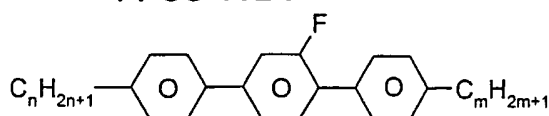
**PPGU-n-F**

30

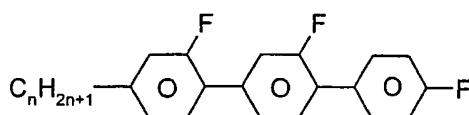
**PPGU-V2-F**

35



**PPGU-1V2-F****PGP-n-m**

5

**GGP-n-F**

10

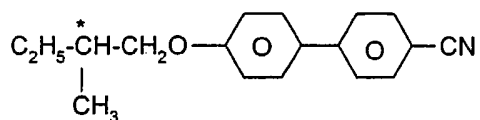
Besonders bevorzugt sind flüssigkristalline Mischungen, die neben den Verbindungen der Formeln I und IA mindestens ein, zwei, drei, vier oder mehr Verbindungen aus der Tabelle B enthalten.

15

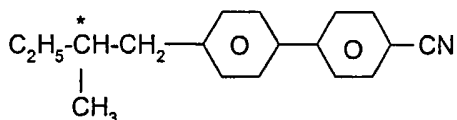
**Tabelle C**

In der Tabelle C werden mögliche Dotierstoffe angegeben, die in der Regel den erfindungsgemäßen Mischungen zugesetzt werden. Vorzugsweise enthalten die Mischungen 0-10 Gew.%, insbesondere 0,01-5 Gew.% und besonders bevorzugt 0,01-3 Gew.% an Dotierstoffen.

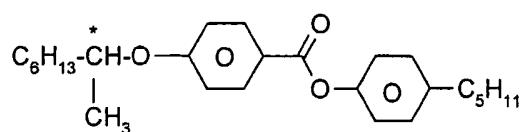
20



25

**C 15**

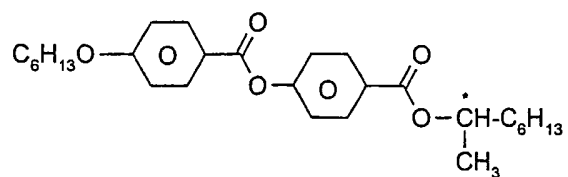
30

**CB 15**

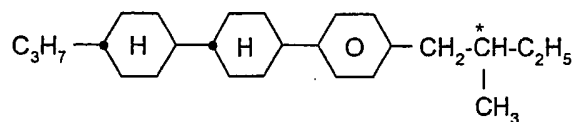
35

**CM 21**

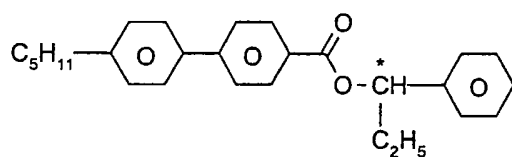
- 57 -



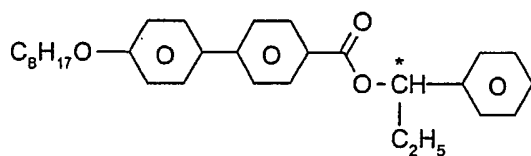
5

**R/S-811**

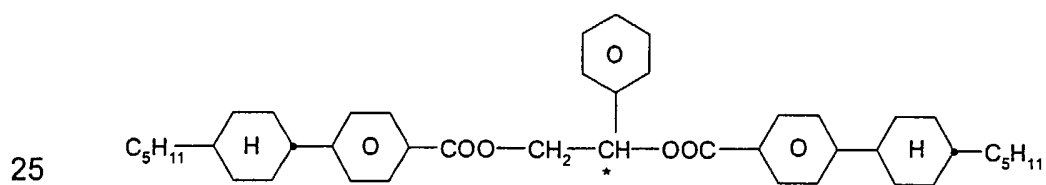
10

**CM 44**

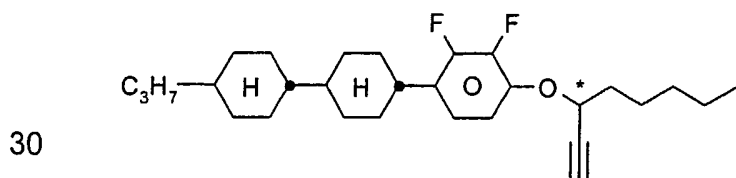
15

**CM 45**

20

**CM 47**

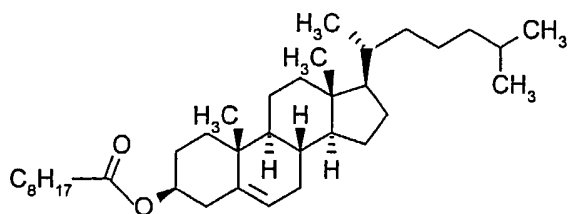
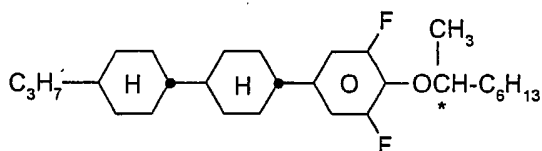
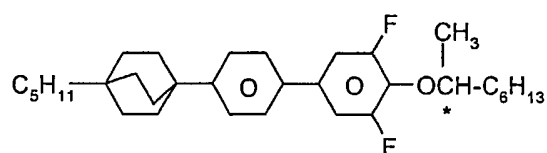
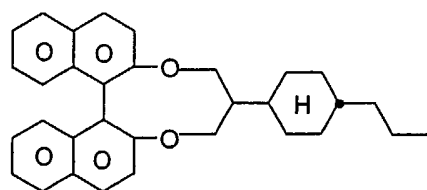
25

**R/S-1011**

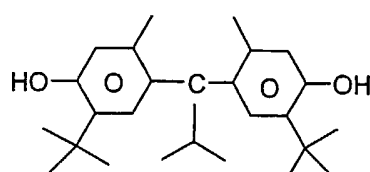
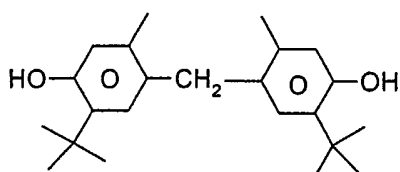
30

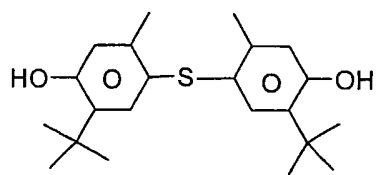
**R/S-3011**

35

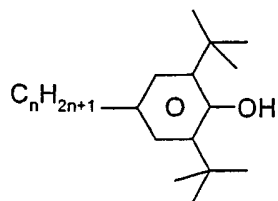
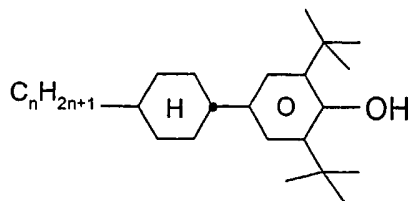
**CN****R/S-2011****R/S-4011****R/S-5011****Tabelle D**

Stabilisatoren, die beispielsweise den erfindungsgemäßen Mischungen in Mengen von 0-10 Gew.% zugesetzt werden können, werden nachfolgend genannt.

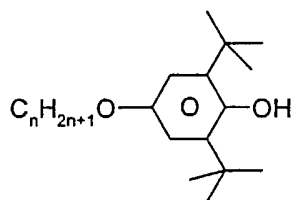
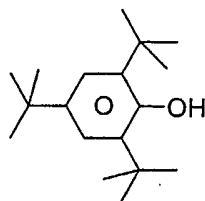




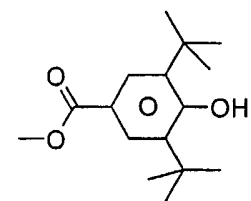
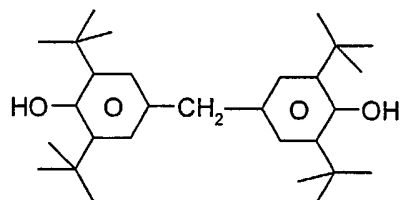
5



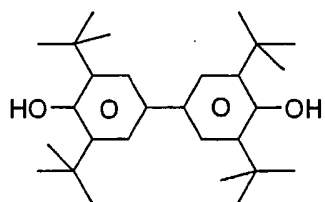
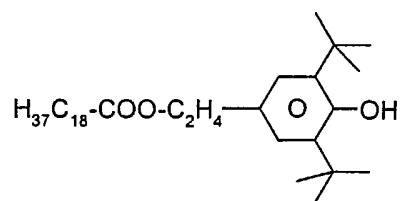
10



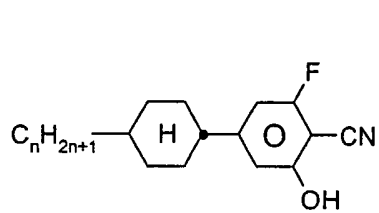
15



20

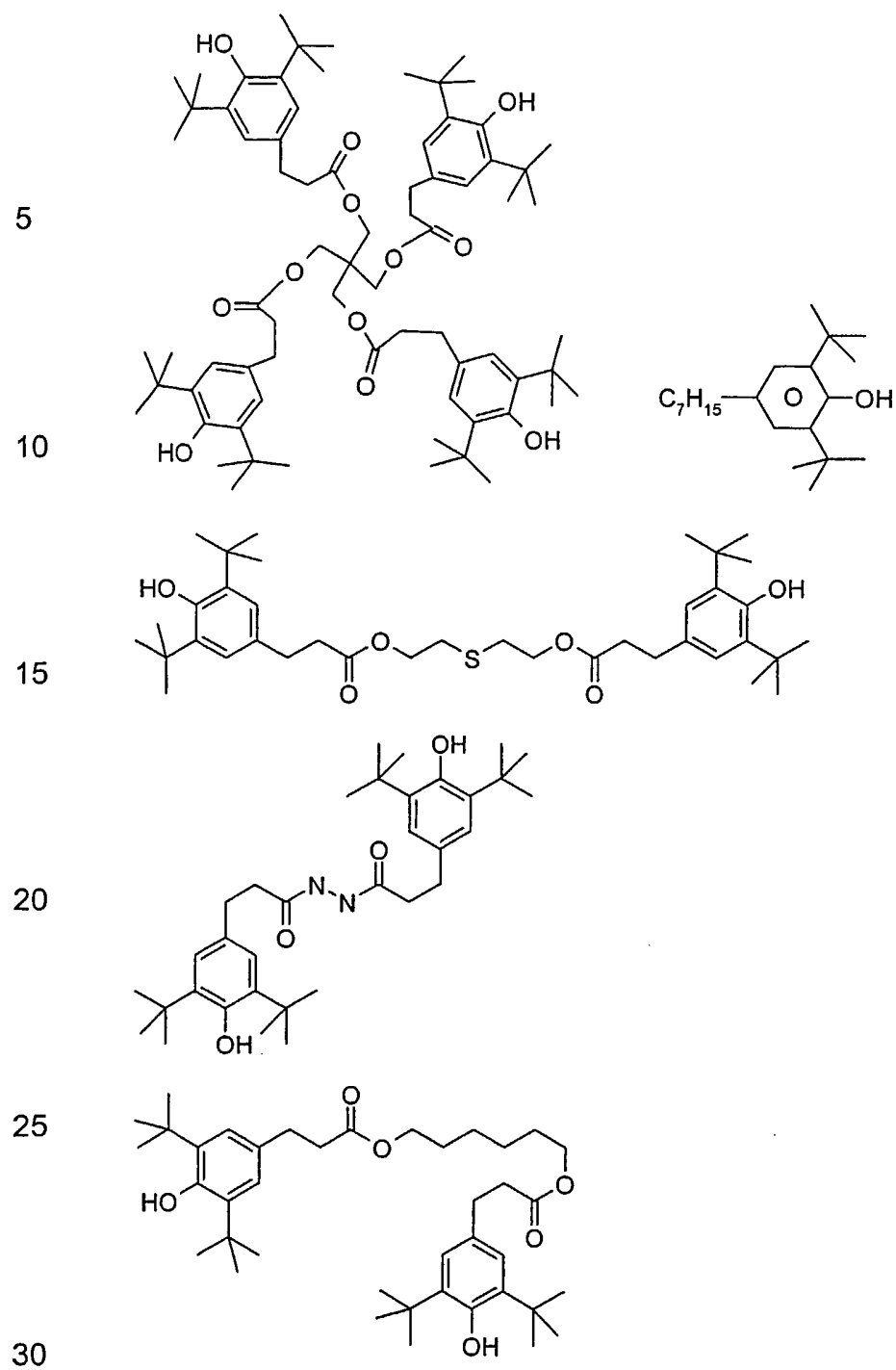


25

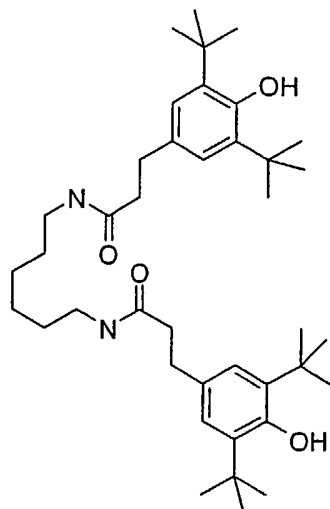


30

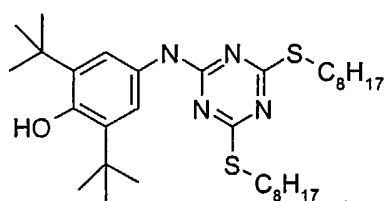
35



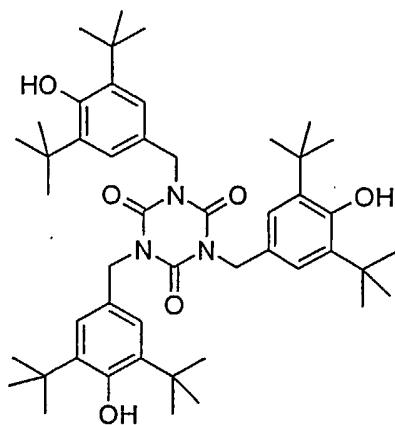
5



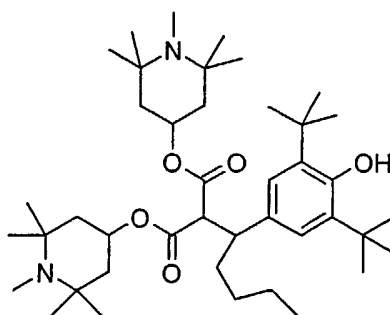
10



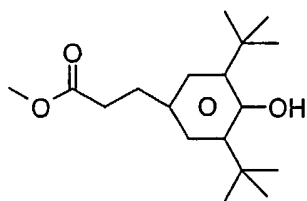
15



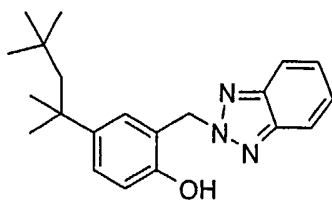
20



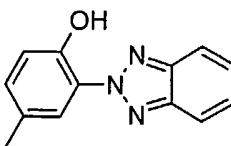
25

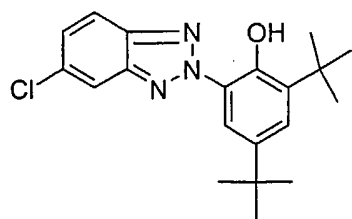


30

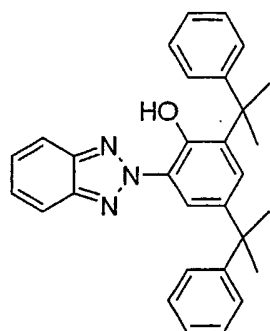
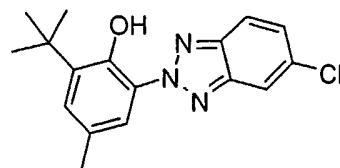


35

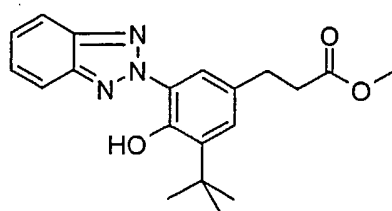
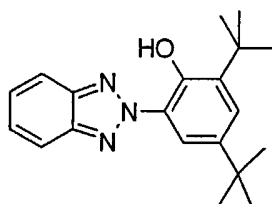




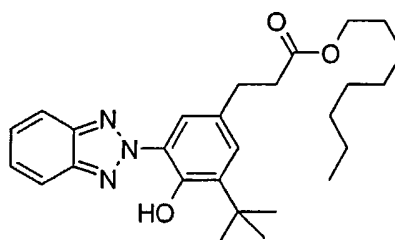
5



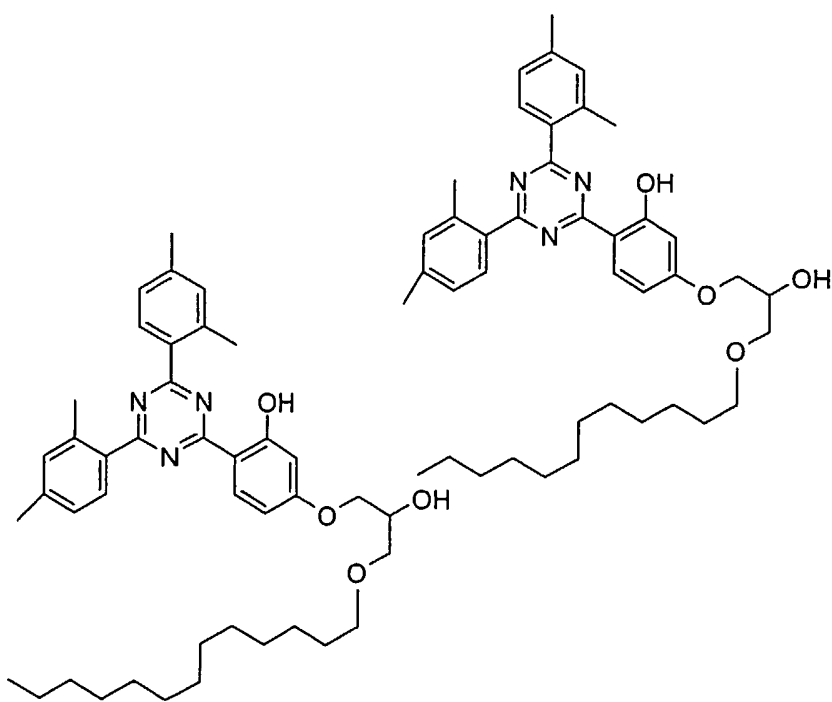
10



15



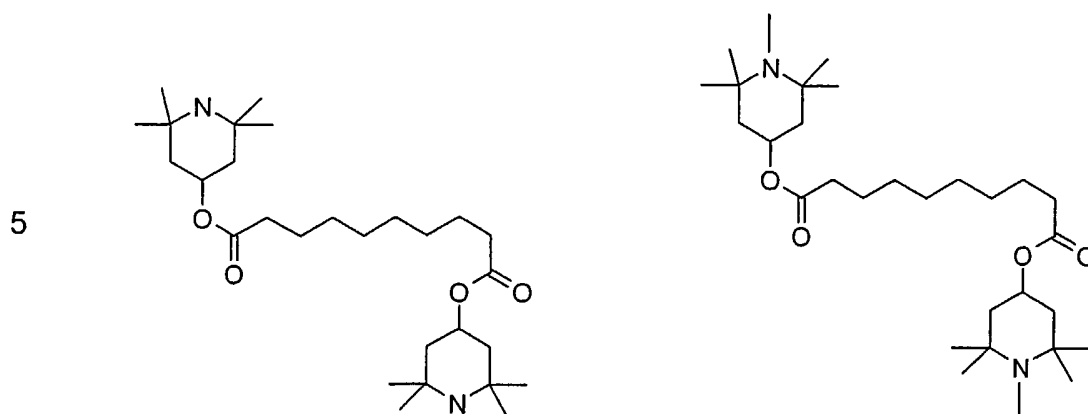
20



25

30

35



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

20 Alle Konzentrationen in dieser Anmeldung, soweit nicht explizit anders  
vermerkt, sind in Massenprozent angegeben und beziehen sich auf die  
entsprechende Mischung oder Mischungskomponente. Alle physikalischen  
Eigenschaften werden nach "Merck Liquid Crystals, Physical Properties of  
25 Liquid Crystals" Status Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland bestimmt  
und gelten für eine Temperatur von 20 °C, sofern nicht explizit anders  
angegeben.  $\Delta n$  wird bei 589 nm und  $\Delta\epsilon$  bei 1 kHz bestimmt.

30

35

MischungsbeispieleBeispiel M1

|    |                       |         |                                |         |
|----|-----------------------|---------|--------------------------------|---------|
| 5  | CCP-1F.F.F            | 7,00 %  | S → N [°C]:                    | < -30,0 |
|    | CCP-2F.F.F            | 3,50 %  | Klärpunkt [°C]:                | 80,5    |
|    | CCP-20CF <sub>3</sub> | 5,00 %  | Δn [589 nm, 20 °C]:            | 0,0814  |
|    | CCP-30CF <sub>3</sub> | 3,00 %  | Δε [kHz, 20 °C]:               | 9,9     |
|    | CCZU-2-F              | 4,00 %  | K <sub>1</sub> [pN, 20 °C]:    | 12,4    |
| 10 | CCZU-3-F              | 5,00 %  | γ <sub>1</sub> [mPa·s, 20 °C]: | 100     |
|    | CGZP-2-OT             | 8,00 %  | V <sub>0</sub> [V]:            | 1,18    |
|    | CGZP-2-OT             | 6,00 %  |                                |         |
|    | CDU-2-F               | 8,50 %  |                                |         |
|    | CDU-3-F               | 9,50 %  |                                |         |
| 15 | CDU-5-F               | 7,00 %  |                                |         |
|    | CC-3-V1               | 13,00 % |                                |         |
|    | CC-5-V                | 13,00 % |                                |         |
|    | CCH-35                | 4,50 %  |                                |         |
|    | PPGU-3-F              | 3,00 %  |                                |         |

20

Beispiel M2

|    |                       |         |                                |        |
|----|-----------------------|---------|--------------------------------|--------|
| 25 | CCP-1F.F.F            | 3,00 %  | Klärpunkt [°C]:                | 80,0   |
|    | CCP-2F.F.F            | 5,50 %  | Δn [589 nm, 20 °C]:            | 0,0758 |
|    | CCP-20CF <sub>3</sub> | 3,50 %  | Δε [kHz, 20 °C]:               | 10,3   |
|    | CCP-30CF <sub>3</sub> | 4,00 %  | K <sub>1</sub> [pN, 20 °C]:    | 11,7   |
|    | CCZU-2-F              | 5,00 %  | γ <sub>1</sub> [mPa·s, 20 °C]: | 104    |
| 30 | CCZU-3-F              | 10,00 % | V <sub>0</sub> [V]:            | 1,13   |
|    | CGZP-2-OT             | 8,00 %  |                                |        |
|    | CGZP-3-OT             | 6,00 %  |                                |        |
|    | CDU-2-F               | 10,50 % |                                |        |
|    | CDU-3-F               | 10,00 % |                                |        |
| 35 | CDU-5-F               | 7,00 %  |                                |        |
|    | CC-3-V1               | 12,00 % |                                |        |
|    | CC-5-V                | 12,00 % |                                |        |
|    | CCH-35                | 3,00 %  |                                |        |
|    | PPGU-3-F              | 0,50 %  |                                |        |

Beispiel M3

|    |                       |         |                                 |        |
|----|-----------------------|---------|---------------------------------|--------|
| 5  | CCP-1F.F.F            | 3,00 %  | Klärpunkt [°C]:                 | 80,0   |
|    | CCP-2F.F.F            | 4,50 %  | $\Delta n$ [589 nm, 20 °C]:     | 0,0766 |
|    | CCP-20CF <sub>3</sub> | 3,00 %  | $\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]: | 10,0   |
|    | CCP-30CF <sub>3</sub> | 3,00 %  | K <sub>1</sub> [pN, 20 °C]:     | 12,0   |
|    | CCZU-2-F              | 5,00 %  | $\gamma_1$ [mPa·s, 20 °C]:      | 99     |
| 10 | CCZU-3-F              | 10,00 % | V <sub>0</sub> [V]:             | 1,16   |
|    | CGZP-2-OT             | 8,00 %  |                                 |        |
|    | CGZP-3-OT             | 6,00 %  |                                 |        |
|    | CDU-2-F               | 10,00 % |                                 |        |
|    | CDU-3-F               | 10,00 % |                                 |        |
| 15 | CDU-5-F               | 7,00 %  |                                 |        |
|    | CC-3-V1               | 13,00 % |                                 |        |
|    | CC-5-V                | 13,50 % |                                 |        |
|    | CCH-35                | 3,00 %  |                                 |        |
|    | PPGU-3-F              | 1,00 %  |                                 |        |

Beispiel M4

|    |                       |         |                             |        |
|----|-----------------------|---------|-----------------------------|--------|
| 20 | CCP-1F.F.F            | 6,00 %  | S → N [°C]:                 | < -30  |
|    | CCP-2F.F.F            | 7,00 %  | $\Delta n$ [589 nm, 20 °C]: | 0,0850 |
|    | CCP-20CF <sub>3</sub> | 4,00 %  |                             |        |
|    | CCP-30CF <sub>3</sub> | 4,00 %  |                             |        |
|    | CCZU-3-F              | 6,00 %  |                             |        |
| 25 | CGZP-2-OT             | 8,00 %  |                             |        |
|    | CDU-2-F               | 10,00 % |                             |        |
|    | CDU-3-F               | 10,00 % |                             |        |
|    | CDU-5-F               | 8,00 %  |                             |        |
|    | CC-3-V1               | 13,00 % |                             |        |
| 30 | CC-5-V                | 13,00 % |                             |        |
|    | CCH-35                | 5,00 %  |                             |        |
|    | PPGU-3-F              | 3,00 %  |                             |        |
|    | PPGU-5-F              | 3,00 %  |                             |        |
| 35 |                       |         |                             |        |

Beispiel M5

|    |            |         |                                 |        |
|----|------------|---------|---------------------------------|--------|
|    | CCP-2F.F.F | 8,00 %  | S → N [°C]:                     | < -30  |
|    | CCZU-2-F   | 7,00 %  | Klärpunkt [°C]:                 | 82,0   |
| 5  | CCZU-3-F   | 9,00 %  | $\Delta n$ [589 nm, 20 °C]:     | 0,0834 |
|    | CGZP-2-OT  | 4,00 %  | $\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]: | 9,7    |
|    | CGZP-3-OT  | 4,00 %  | $\gamma_1$ [mPa·s, 20 °C]:      | 94     |
|    | CDU-2-F    | 9,00 %  | $V_0$ [V]:                      | 1,29   |
|    | CDU-3-F    | 8,00 %  |                                 |        |
| 10 | CDU-5-F    | 5,00 %  |                                 |        |
|    | CC-3-V1    | 10,00 % |                                 |        |
|    | CC-4-V     | 18,00 % |                                 |        |
|    | CCP-V-1    | 11,00 % |                                 |        |
|    | PPGU-3-F   | 3,00 %  |                                 |        |
| 15 | PUQU-3-F   | 4,00 %  |                                 |        |

Beispiel V1

|    |                       |         |                                 |        |
|----|-----------------------|---------|---------------------------------|--------|
|    | CCP-1F.F.F            | 2,00 %  | S → N [°C]:                     | < -30  |
| 20 | CCP-2F.F.F            | 4,50 %  | Klärpunkt [°C]:                 | 80,0   |
|    | CCP-2OCF <sub>3</sub> | 5,00 %  | $\Delta n$ [589 nm, 20 °C]:     | 0,0790 |
|    | CCP-3OCF <sub>3</sub> | 3,50 %  | $\Delta \epsilon$ [kHz, 20 °C]: | 10,1   |
|    | CCZU-2-F              | 4,00 %  | $\gamma_1$ [mPa·s, 20 °C]:      | 105    |
|    | CCZU-3-F              | 10,00 % | $V_0$ [V]:                      | 1,11   |
| 25 | CGZP-2-OT             | 8,00 %  | VHR (UV, 2 h):                  | 76,2 % |
|    | CGZP-3-OT             | 6,00 %  |                                 |        |
|    | CDU-2-F               | 8,50 %  |                                 |        |
|    | CDU-3-F               | 9,50 %  |                                 |        |
|    | CDU-5-F               | 7,00 %  |                                 |        |
| 30 | PGU-2-F               | 3,00 %  |                                 |        |
|    | CC-3-V1               | 13,00 % |                                 |        |
|    | CC-5-V                | 13,00 % |                                 |        |
|    | CCH-35                | 3,00 %  |                                 |        |

Beispiele M6-M8

|   |                          |                       |
|---|--------------------------|-----------------------|
|   | M6: V1 + 0,20 % PPGU-3-F | VHR (UV, 2 h): 78,2 % |
|   | M7: V1 + 0,29 % PPGU-3-F | VHR (UV, 2 h): 82,1 % |
| 5 | M8: V1 + 0,40 % PPGU-3-F | VHR (UV, 2 h): 85,1 % |

10

15

20

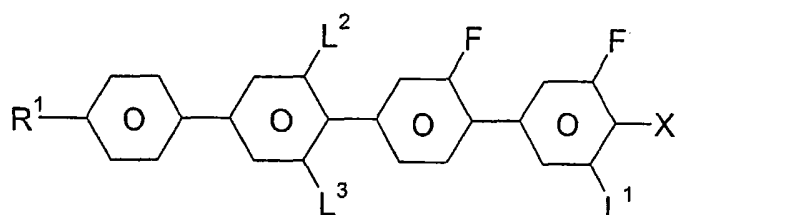
25

30

35

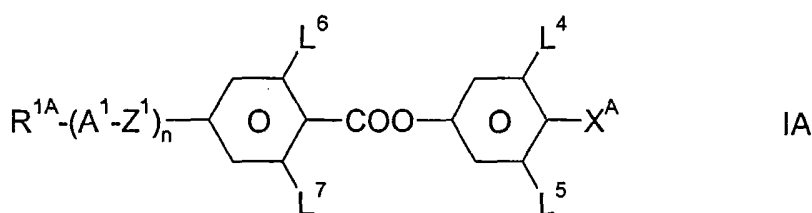
# Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium auf der Basis eines Gemisches von polaren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



und

- eine oder mehrere Verbindungen der Formel IA

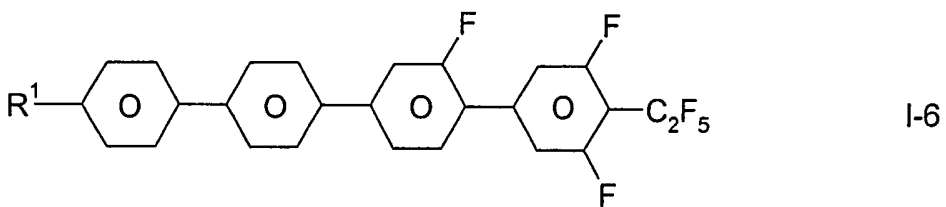
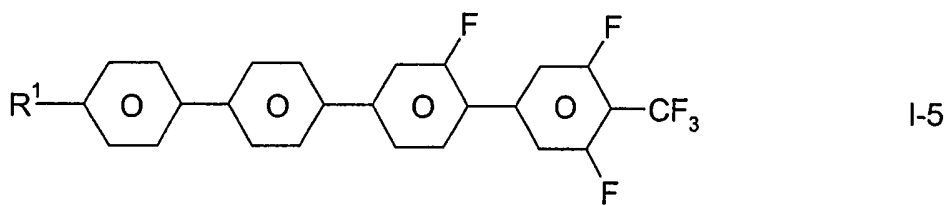
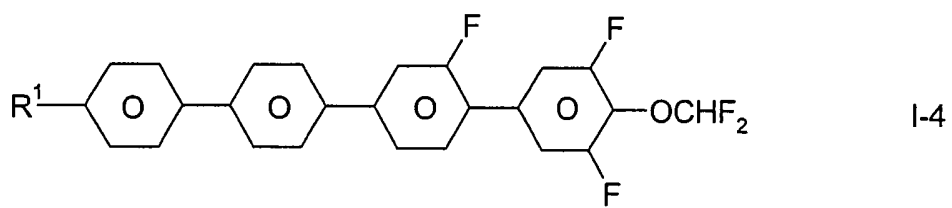
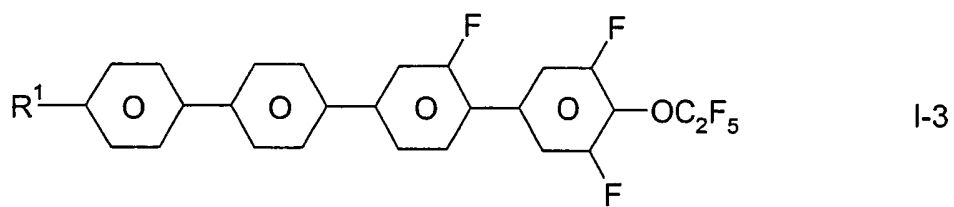
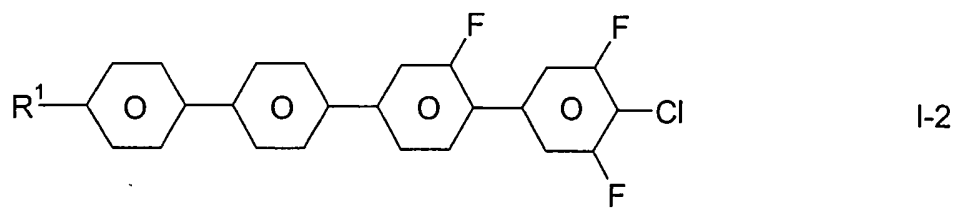
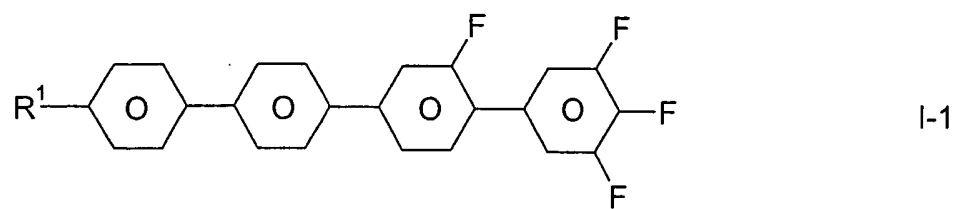


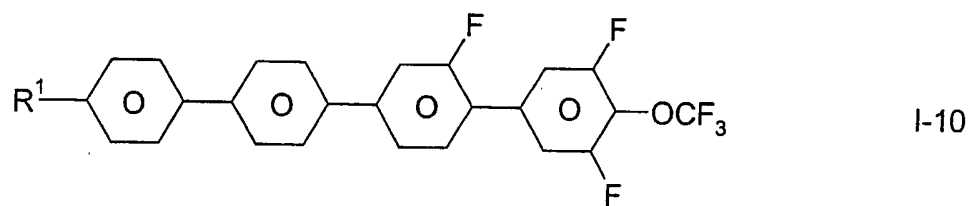
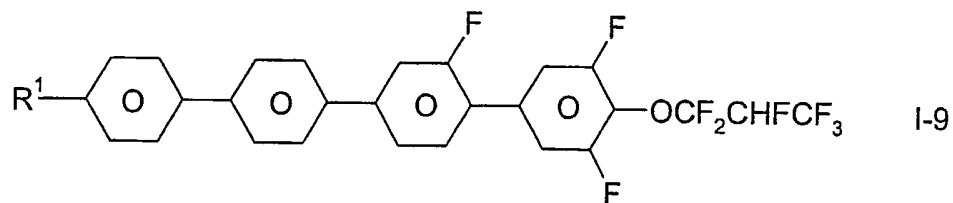
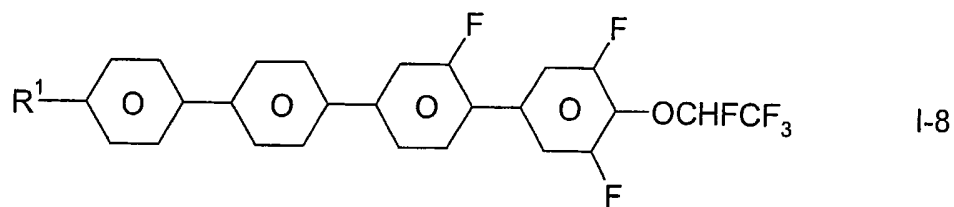
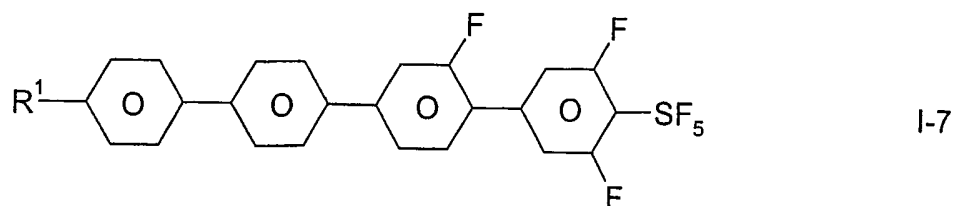
worin

- R¹ und R¹ᴬ jeweils unabhängig voneinander einen halogenierten oder unsubstituierten Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, , , -CH=CH-, -O-, -CO-O-, -CF₂O-, -OCF₂-, oder -O-CO- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,

- X und Xᴬ jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN, SF₅, SCN, NCS, halogenierter Alkylrest, halogenierter Alkenylrest, halogenierter Alkoxyrest oder halogenierter Alkenyloxyrest mit bis zu 6 C-Atomen,

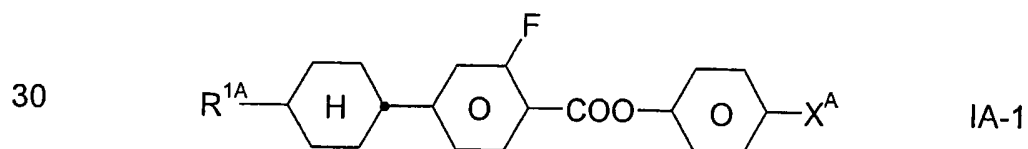
- $A^1$  a) einen 1,4-Cyclohexenyl- oder 1,4-Cyclohexyl-  
 rest, worin eine oder zwei nicht benachbarte  $CH_2$ -  
 Gruppen durch -O- oder -S- ersetzt sein können,
- 5 c) einen 1,4-Phenylrest, worin eine oder zwei  
 CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- 10 c) einen Rest aus der Gruppe Piperidin-1,4-diyl-,  
 1,4-Bicyclo[2,2,2]-octyl-, einen Naphthalin-2,6-  
 diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl, 1,2,3,4-Tetra-  
 hydronaphthalin-2,6-diyl, Phenanthren-2,7-diyl,  
 Fluoren-2,7-diyl,
- 15 wobei die Reste a), b) und c) ein oder mehrfach  
 durch Halogenatome substituiert sein können,
- $Z^1$  -CO-O-, -O-CO-, -CF<sub>2</sub>O-, -OCF<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-,  
 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, -CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
 -CF=CF-, -CH=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CH-,  
 20 -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung,
- $L^1$  bis  $L^7$  jeweils unabhängig voneinander H oder F, und
- $n$  0, 1 oder 2
- 25 bedeuten,
- enthält.
- 30 2. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
 zeichnet, dass es eine, zwei oder mehr Verbindungen der Formeln I-  
 1 bis I-10 enthält:

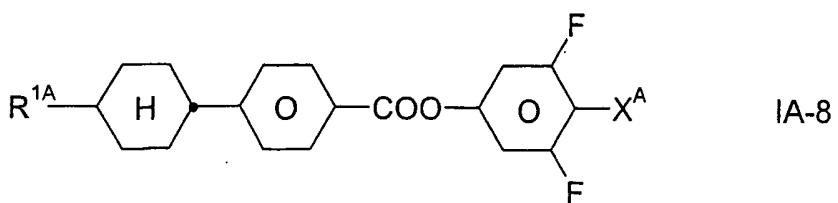
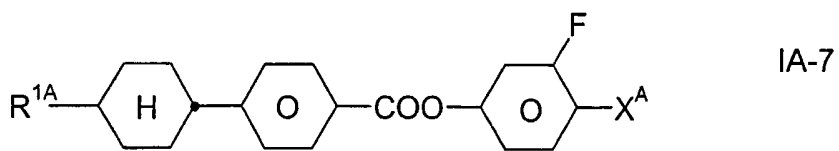
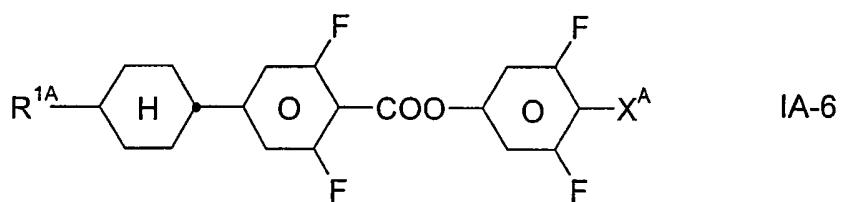
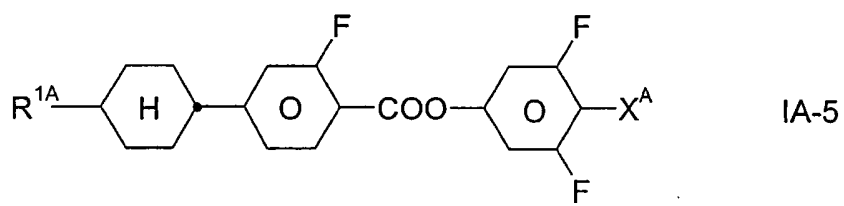
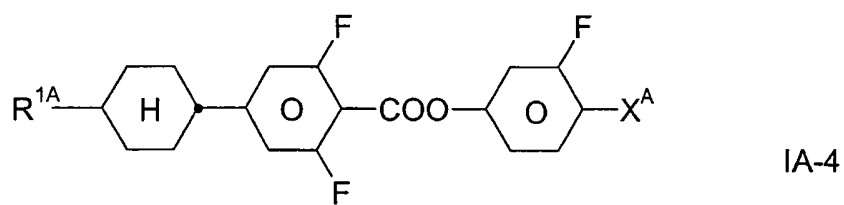
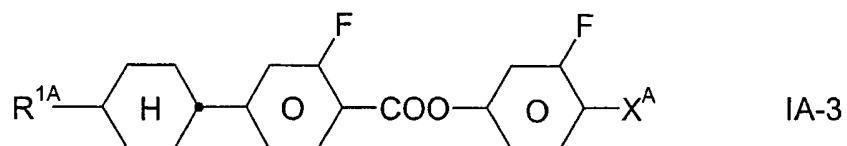
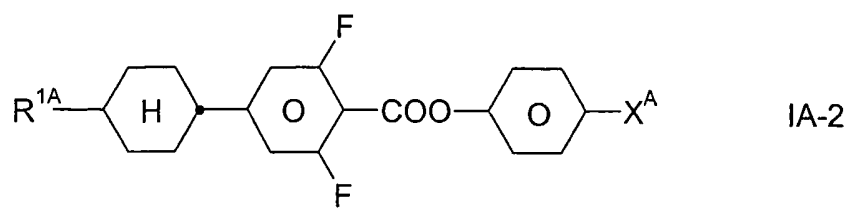


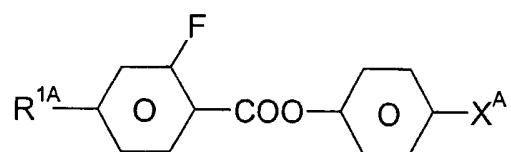


worin R¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

- 25 3. Flüssigkristallines Medium nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IA-1 bis IA-16,

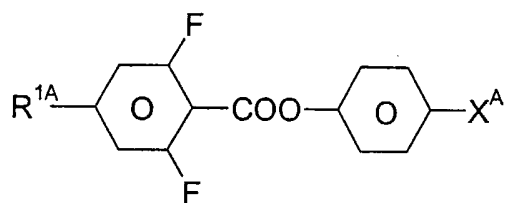






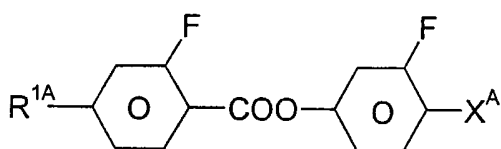
IA-9

5



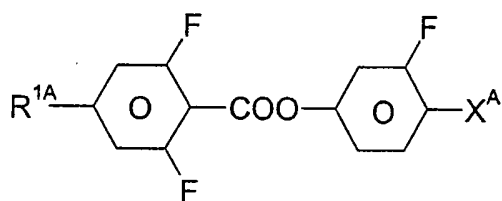
IA-10

10



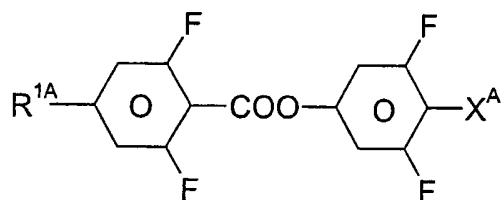
IA-11

15



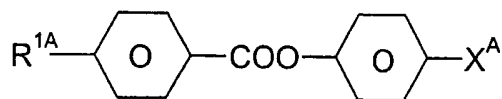
IA-12

20



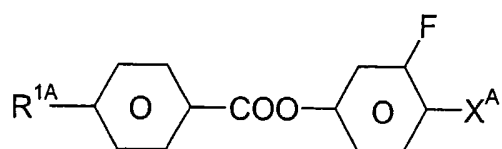
IA-13

25



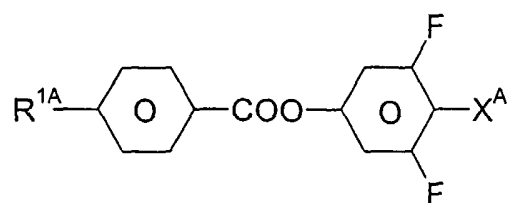
IA-14

30



IA-15

35



IA-16

5

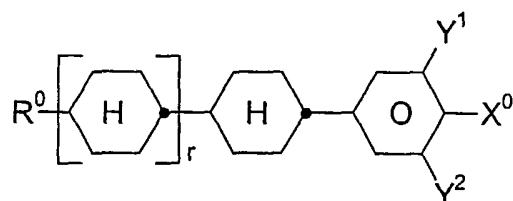
worin

$R^{1A}$  und  $X^A$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10

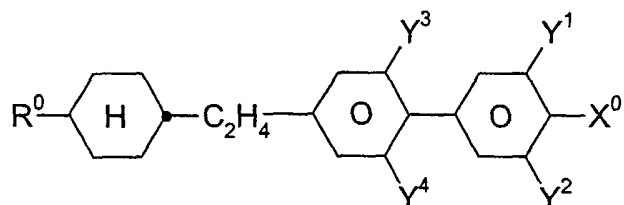
4. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den allgemeinen Formeln II bis VI,

15



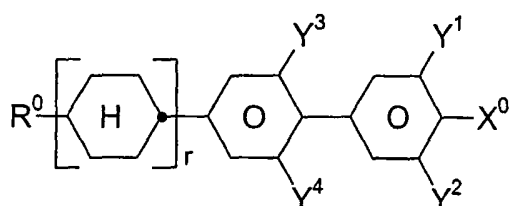
II

20



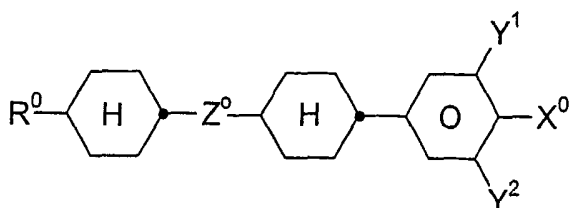
III

25



IV

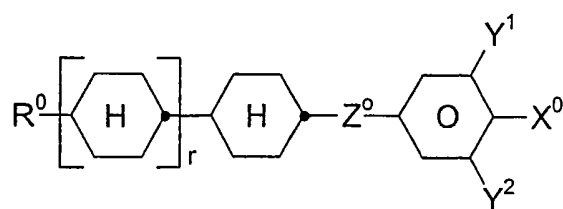
30



V

35

- 75 -



VI

5

worin

10

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

15

$X^0$  F, Cl, halogeniertes Alkyl, halogeniertes Alkenyl, halogeniertes Oxaalkyl, halogeniertes Alkenyloxy oder halogeniertes Alkoxy mit bis zu 6 C-Atomen,

$Z^0$   $-C_2F_4-$ ,  $-CF=CF-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C_2H_4-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-OCH_2-$ ,  $-CH_2O-$ ,  $-CF_2O-$  oder  $-OCF_2-$ ,

20

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

$r$  0 oder 1.

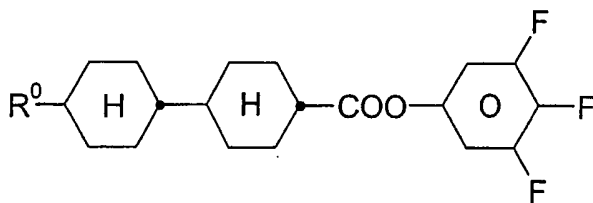
bedeuten,

25

enthält.

5. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen der Formel E,

30

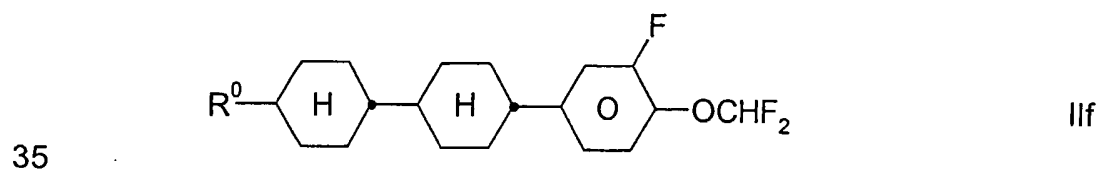
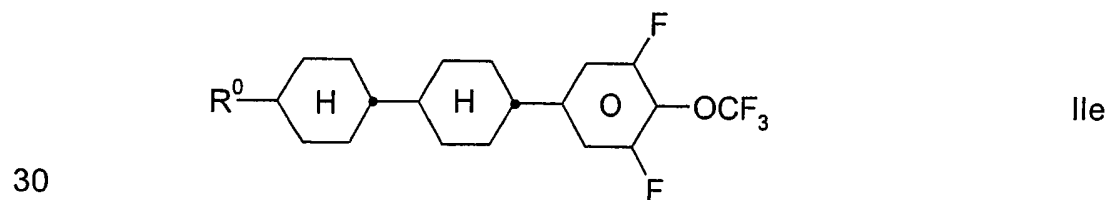
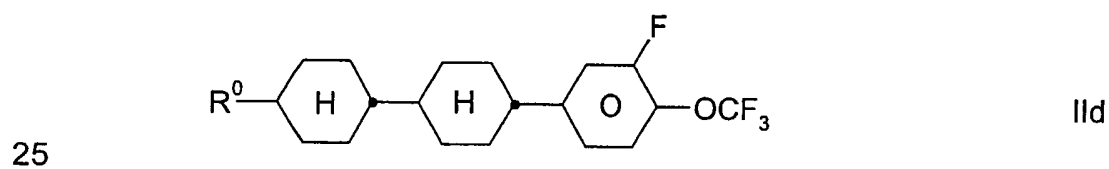
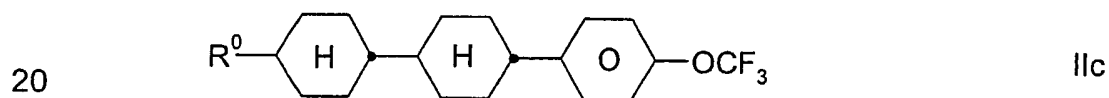
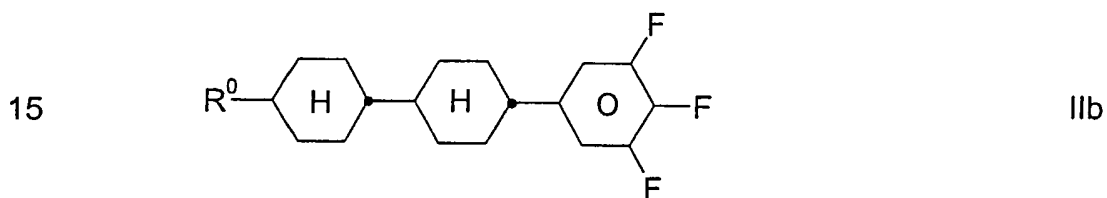
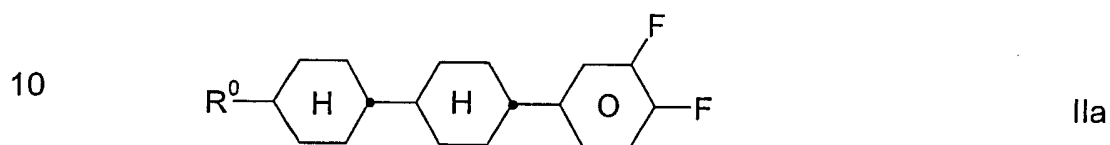


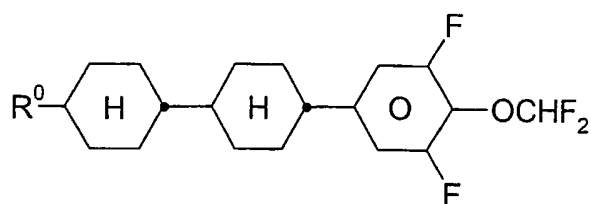
E

35

worin  $R^0$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen hat,  
enthält.

- 5      6. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1  
bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIa bis IIg,





IIg

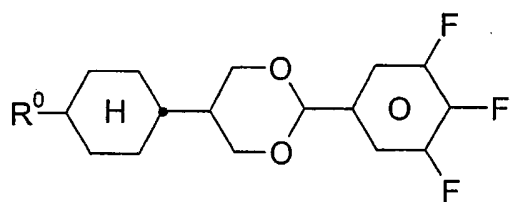
5

worin  $R^0$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen hat,  
enthält.

10

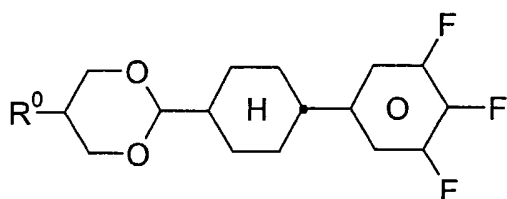
7. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere  
Dioxan-Verbindungen der Formeln D-1 bis D-4,

15



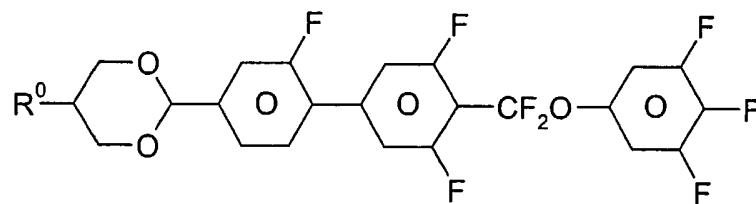
D-1

20



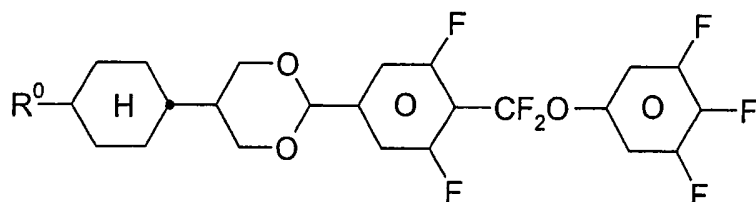
D-2

25



D-3

30



D-4

35

worin

$R^0$  die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen hat,

5 enthält.

8. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch 0,01 bis 30 Gew.% beträgt.
- 10 9. Flüssigkristallines Medium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Verbindungen der Formel I und IA im Gesamtgemisch mindestens 10 Gew.% beträgt.
- 15 10. Verwendung des flüssigkristallinen Mediums nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 für elektrooptische Zwecke.
11. Elektrooptische Flüssigkristallanzeige enthaltend ein flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/006427

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09K19/46 C09K19/12

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | WO 2004/035710 A (MERCK PATENT GMBH)<br>29 April 2004 (2004-04-29)<br>cited in the application<br>claims; examples; compounds<br>IA17-IA20, IA28-IA30, IA35, IA58, IA59, I6<br>----- | 1-11                  |
| A          | EP 1 302 523 A (MERCK PATENT GMBH)<br>16 April 2003 (2003-04-16)<br>cited in the application<br>claims; examples<br>-----                                                            | 1-11                  |
| A          | US 6 596 350 B2 (TARUMI KAZUAKI ET AL)<br>22 July 2003 (2003-07-22)<br>cited in the application<br>claims; examples<br>-----<br>-/--                                                 | 1-11                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 2005

Date of mailing of the international search report

07/09/2005

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

Authorized officer

Serbetsoglou, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/006427

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | WO 98/23564 A (CHISSO CORPORATION)<br>4 June 1998 (1998-06-04)<br>cited in the application<br>claims; examples 1,4,6<br>----- | 1-11                  |
| A          | EP 0 334 911 B (MERCK PATENT GMBH)<br>10 February 1993 (1993-02-10)<br>cited in the application<br>claims 1,9,10<br>-----     | 1,3                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/006427

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 2004035710                             | A  | 29-04-2004          | DE 10247986 A1             | 29-04-2004          |
|                                           |    |                     | AU 2003275988 A1           | 04-05-2004          |
|                                           |    |                     | WO 2004035710 A1           | 29-04-2004          |
|                                           |    |                     | EP 1551937 A1              | 13-07-2005          |
| EP 1302523                                | A  | 16-04-2003          | DE 10150198 A1             | 24-04-2003          |
|                                           |    |                     | CN 1412274 A               | 23-04-2003          |
|                                           |    |                     | EP 1302523 A1              | 16-04-2003          |
|                                           |    |                     | JP 2003183656 A            | 03-07-2003          |
|                                           |    |                     | US 2003197153 A1           | 23-10-2003          |
| US 6596350                                | B2 | 03-04-2003          | US 2002093004 A1           | 18-07-2002          |
|                                           |    |                     | US 2003064172 A1           | 03-04-2003          |
|                                           |    |                     | DE 19919348 A1             | 04-11-1999          |
|                                           |    |                     | JP 11349945 A              | 21-12-1999          |
|                                           |    |                     | US 2003203129 A1           | 30-10-2003          |
|                                           |    |                     | US 2004094748 A1           | 20-05-2004          |
|                                           |    |                     | US 2002060311 A1           | 23-05-2002          |
|                                           |    |                     | US 2002061368 A1           | 23-05-2002          |
| WO 9823564                                | A  | 04-06-1998          | AU 5191798 A               | 22-06-1998          |
|                                           |    |                     | EP 0949231 A1              | 13-10-1999          |
|                                           |    |                     | WO 9823564 A1              | 04-06-1998          |
|                                           |    |                     | TW 482819 B                | 11-04-2002          |
|                                           |    |                     | US 6210603 B1              | 03-04-2001          |
| EP 0334911                                | B  | 04-10-1989          | DE 3732284 A1              | 13-04-1989          |
|                                           |    |                     | AT 85599 T                 | 15-02-1993          |
|                                           |    |                     | CN 1032435 A               | 19-04-1989          |
|                                           |    |                     | DD 273643 A5               | 22-11-1989          |
|                                           |    |                     | DE 3878450 D1              | 25-03-1993          |
|                                           |    |                     | WO 8902884 A1              | 06-04-1989          |
|                                           |    |                     | EP 0334911 A1              | 04-10-1989          |
|                                           |    |                     | HK 116395 A                | 21-07-1995          |
|                                           |    |                     | JP 2501311 T               | 10-05-1990          |
|                                           |    |                     | JP 2632401 B2              | 23-07-1997          |
|                                           |    |                     | KR 9604885 B1              | 16-04-1996          |
|                                           |    |                     | US 5324449 A               | 28-06-1994          |
|                                           |    |                     | US 5536442 A               | 16-07-1996          |

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006427

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C09K19/46 C09K19/12

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | WO 2004/035710 A (MERCK PATENT GMBH)<br>29. April 2004 (2004-04-29)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele; Verbindungen<br>IA17-IA20, IA28-IA30, IA35, IA58, IA59, I6 | 1-11               |
| A          | EP 1 302 523 A (MERCK PATENT GMBH)<br>16. April 2003 (2003-04-16)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele                                                               | 1-11               |
| A          | US 6 596 350 B2 (TARUMI KAZUAKI ET AL)<br>22. Juli 2003 (2003-07-22)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele                                                            | 1-11               |
|            | -/--                                                                                                                                                                                |                    |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen 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 allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Serbetsoglou, A

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006427

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                 | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | WO 98/23564 A (CHISSO CORPORATION)<br>4. Juni 1998 (1998-06-04)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche; Beispiele 1,4,6<br>----- | 1-11               |
| A          | EP 0 334 911 B (MERCK PATENT GMBH)<br>10. Februar 1993 (1993-02-10)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Ansprüche 1,9,10<br>-----       | 1,3                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/006427

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2004035710 A                                    | 29-04-2004                    | DE 10247986 A1                    | 29-04-2004                    |
|                                                    |                               | AU 2003275988 A1                  | 04-05-2004                    |
|                                                    |                               | WO 2004035710 A1                  | 29-04-2004                    |
|                                                    |                               | EP 1551937 A1                     | 13-07-2005                    |
| EP 1302523 A                                       | 16-04-2003                    | DE 10150198 A1                    | 24-04-2003                    |
|                                                    |                               | CN 1412274 A                      | 23-04-2003                    |
|                                                    |                               | EP 1302523 A1                     | 16-04-2003                    |
|                                                    |                               | JP 2003183656 A                   | 03-07-2003                    |
|                                                    |                               | US 2003197153 A1                  | 23-10-2003                    |
| US 6596350 B2                                      | 03-04-2003                    | US 2002093004 A1                  | 18-07-2002                    |
|                                                    |                               | US 2003064172 A1                  | 03-04-2003                    |
|                                                    |                               | DE 19919348 A1                    | 04-11-1999                    |
|                                                    |                               | JP 11349945 A                     | 21-12-1999                    |
|                                                    |                               | US 2003203129 A1                  | 30-10-2003                    |
|                                                    |                               | US 2004094748 A1                  | 20-05-2004                    |
|                                                    |                               | US 2002060311 A1                  | 23-05-2002                    |
|                                                    |                               | US 2002061368 A1                  | 23-05-2002                    |
| WO 9823564 A                                       | 04-06-1998                    | AU 5191798 A                      | 22-06-1998                    |
|                                                    |                               | EP 0949231 A1                     | 13-10-1999                    |
|                                                    |                               | WO 9823564 A1                     | 04-06-1998                    |
|                                                    |                               | TW 482819 B                       | 11-04-2002                    |
|                                                    |                               | US 6210603 B1                     | 03-04-2001                    |
| EP 0334911 B                                       | 04-10-1989                    | DE 3732284 A1                     | 13-04-1989                    |
|                                                    |                               | AT 85599 T                        | 15-02-1993                    |
|                                                    |                               | CN 1032435 A                      | 19-04-1989                    |
|                                                    |                               | DD 273643 A5                      | 22-11-1989                    |
|                                                    |                               | DE 3878450 D1                     | 25-03-1993                    |
|                                                    |                               | WO 8902884 A1                     | 06-04-1989                    |
|                                                    |                               | EP 0334911 A1                     | 04-10-1989                    |
|                                                    |                               | HK 116395 A                       | 21-07-1995                    |
|                                                    |                               | JP 2501311 T                      | 10-05-1990                    |
|                                                    |                               | JP 2632401 B2                     | 23-07-1997                    |
|                                                    |                               | KR 9604885 B1                     | 16-04-1996                    |
|                                                    |                               | US 5324449 A                      | 28-06-1994                    |
|                                                    |                               | US 5536442 A                      | 16-07-1996                    |