



(10) **DE 199 43 649 B4 2009.11.05**

Patentschrift

(51) Int. Cl.⁸: **C09K 19/46** (2006.01)
C09K 19/30 (2006.01)
C09K 19/18 (2006.01)
G02F 1/137 (2006.01)
G09F 9/35 (2006.01)

(66) Innere Priorität:

(72) Erfinder:

Tarumi, Kazuaki, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Reuter, Marcus, 64293 Darmstadt, DE; Poetsch, Eike, Dr., 64367 Mühlthal, DE; Schwarz, Michael, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Reiffenrath, Volker, 64380 Roßdorf, DE

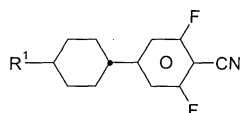
(73) Patentinhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

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

(54) Bezeichnung: **Flüssigkristallines Medium und seine Verwendung in Flüssigkristallanzeigen**

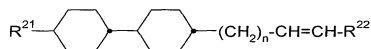
(57) Hauptanspruch: Flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ia



la

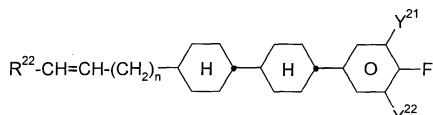
enthält, bei denen

R¹ Alkyl mit 1-12 oder Alkenyl mit 2-12 C-Atomen, und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa



11a

und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



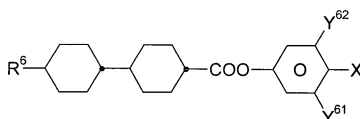
11b

worin

R²¹ Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen F, Cl, OCF₃ oder OCF₂H,

R²² H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,
Y²¹ und Y²² jeweils unabhängig voneinander, H oder F,
n 0 bis 5 und
bedeutet.

eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI



VI

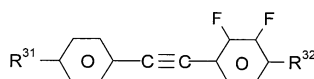
worin

R⁶ Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,
X F, Cl oder OCF₃, und

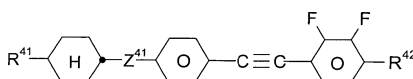
Y^{61} und Y^{62} unabhängig voneinander H oder F,

bedeuten.

und eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIm und IVr



11m



IVr

worin

R³¹ und...

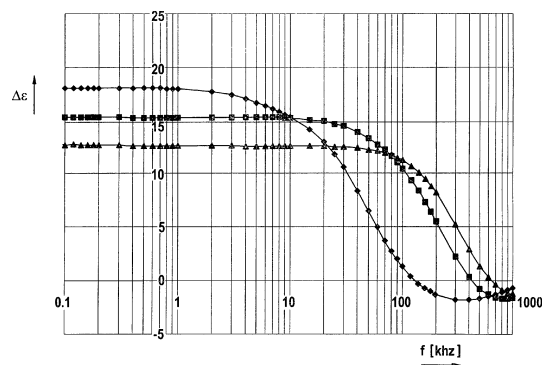


(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 199 43 649 B4** 2009.11.05

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

DE	197 48 618	A1
DE	197 46 793	A1
DE	197 07 807	A1
EP	08 57 774	A2
EP	08 24 141	A1
DE	197 07 956	A1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft flüssigkristalline Medien, insbesondere zur Verwendung in Flüssigkristallanzeigen. Sie betrifft weiterhin Flüssigkristallanzeigen die diese flüssigkristallinen Medien enthalten, insbesondere solche Flüssigkristallanzeigen mit niedrigen Ansteuerspannungen. Diese Flüssigkristallanzeigen werden im TN-(Englisch: Twisted Nematic) oder im STN-Mode betrieben. Die Ansteuerung erfolgt direkt oder im Zeitmultiplexverfahren bei niedrigen Multiplexverhältnissen. Die TN-Anzeigen werden vorzugsweise im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry betrieben. Die TN- und STN-Anzeigen sind unter anderem für Anwendungen im Außenbereich (Englisch: "out-door") geeignet und werden wegen ihrer Verwendbarkeit für gewöhnliche Anwendungen auch als "common use displays" bezeichnet.

[0002] Flüssigkristalle werden hauptsächlich als Dielektrika in Anzeigevorrichtungen verwendet, da die optischen Eigenschaften dieser Materialien durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes gezielt geändert werden können.

[0003] Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP- oder ECB-Zellen (DAP = Deformation aufgerichteter Phasen; ECB = electrically controlled birefringence), Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic") Struktur, STN-Zellen ("supertwisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence-effect"), OMI-Zellen ("optical mode interference"), IPS-Zellen ("in plane switching") oder Zellen mit cholesterischnematischer Phasenumwandlung.

[0004] Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen sind TN-Zellen. Diese beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur. Die industrielle Anwendung derartiger TN-Flüssigkristallanzeigen erfordert flüssigkristalline Materialien, die eine Vielzahl von Bedingungen erfüllen.

[0005] Die Flüssigkristallmaterialien müssen zur Erzielung einer langen Lebensdauer z. B. eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber der Einwirkung von elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen.

[0006] Zudem müssen die Flüssigkristallmaterialien eine geeignete Mesophase bei üblichen Betriebstemperaturen aufweisen, d. h. in einem möglichst großen Bereich über und unter Raumtemperatur (20°C). Wenn sie für "out-door"-Anwendungen, z. B. in Automobilen oder in der Avionik einsetzbar sein sollen, sollten sie insbesondere ein gutes Tieftemperaturverhalten besitzen, was beispielsweise bedeutet, daß keine Kristallisation bei tiefen Temperaturen von -20°C auftreten sollte. Die Mischungen sollten zudem Klärpunkte $T_{N,I}$ oberhalb von 55°C aufweisen.

[0007] Durch das Betreiben von TN-Flüssigkristallanzeigen im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry wird die Größe des Blickwinkels, unter dem die Anzeige betrachtet werden kann, günstig beeinflusst (US Patent No. 4,398,803). In diesem Fall wird die optische Anisotropie Δn der Flüssigkristallmischungen so gewählt, daß der optische Wegunterschied (= Produkt aus der Zelldicke d der TN-Flüssigkristallanzeige und der optischen Anisotropie Δn der Flüssigkristallmischung) etwa 0,5 μm beträgt. Bevorzugt sind für derartige Anwendungen optische Anisotropien Δn von ca. 0,06 bis 0,12.

[0008] TN-Flüssigkristallanzeigen lassen sich jedoch auch in einem höheren Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry betreiben. Wenn sie beispielsweise im zweiten Transmissionsminimum betrieben werden, beträgt der optische Wegunterschied etwa 1,0 μm bis 1,1 μm . Bevorzugt sind für derartige Anwendungen Flüssigkristallmischungen mit optischen Anisotropien Δn von ca. 0,10 bis 0,21. In der Regel besitzen TN-Flüssigkristallanzeigen, die im zweiten oder einem höheren Transmissionsminimum betrieben werden, größere Blickwinkelabhängigkeiten als TN-Flüssigkristallanzeigen, die im ersten Transmissionsminimum betrieben werden. Dafür sind sie meist durch eine leichtere Herstellbarkeit und somit durch bessere Produktionsausbeuten gekennzeichnet.

[0009] Die Flüssigkristallmaterialien sollten zudem möglichst niedrige Rotation- und Fließviskositäten aufweisen. Niedrige Rotationsviskositäten γ_1 begünstigen vor allem kurze Schaltzeiten. Niedrige Fließviskositäten η_{20} vereinfachen dagegen die Befüllung der TN-Flüssigkristallanzeigen.

[0010] Die Flüssigkristallmaterialien sollten möglichst tiefe Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ (oder auch $V_{10}(0^\circ, 20^\circ\text{C})$ genannt) ergeben, weil die TN-Flüssigkristallanzeige dann mit niedrigen Betriebsspannungen V_{op} betrieben werden kann, die z. B. durch Batterien erhalten werden können. Die drei Indizes der Schwellspannung

$V_{(10,0,20)}$ beziehen sich auf den relativen Kontrast (hier: 10%), den Blickwinkel (hier: $\theta = 0$ Grad bei $\Phi = 0$ Grad) und die Temperatur (hier: 20°C). Die Schwellspannung $V_{(10,0,20)}$ einer Flüssigkristallmischung wird hauptsächlich durch die Größe der dielektrischen Anisotropie $\Delta\epsilon$ beeinflusst, wobei die Schwellspannung umso niedriger ist, je höher die dielektrische Anisotropie der Mischung ist. Beispielsweise kommen in den für geläufige Anwendungen (Englisch: "common use") Mischungen mit positiver dielektrischer Anisotropie $\Delta\epsilon$ zur Anwendung. Vorzugsweise haben diese Mischungen dielektrische Anisotropien $\Delta\epsilon$ von 1,5 bis 39.

[0011] Die Flüssigkristallmaterialien sollten einen hohen Kontrast ergeben. Um die TN-Flüssigkristallanzeige auch aus unterschiedlichen Blickwinkeln gut ablesen zu können, sollte zusätzlich die Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts möglichst gering sein.

[0012] Die Flüssigkristallmaterialien selbst, also mit Ausnahme eventuell zugesetzter dichroitischer Farbstoffe, dürfen nicht im sichtbaren Spektralbereich absorbieren, d. h. sie müssen farblos sein, damit die TN-Flüssigkristallanzeigen einen guten Kontrast bei Schwarz/Weiß-Darstellungen haben und eine möglichst lange Lebensdauer erreichen.

[0013] Die Flüssigkristallmaterialien sollten eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, da ansonsten ein erheblicher Teil der Ansteuerspannung durch Leitungsprozesse verlorengeht.

[0014] Für hochinformativ TN-Flüssigkristallanzeigen werden flüssigkristalline Substanzen mit einer steilen elektrooptischen Kennlinie benötigt, welche durch ein großes Verhältnis K_{33}/K_{11} der elastischen Konstanten K_{33} (bend) und K_{11} (splay) charakterisiert sind. Hier werden insbesondere STN-Anzeigen eingesetzt. Im Gegensatz hierzu werden derartige Anforderungen an solche Flüssigkristallmaterialien nicht gestellt, die für den Einsatz in TN-Flüssigkristallanzeigen, die mit kleinen Multiplexverhältnissen adressiert werden, bestimmt sind. Die Verwendung von Substanzen mit flacheren elektrooptischen Kennlinien begünstigt dagegen die Darstellung von Graustufen.

[0015] Da bis heute keine flüssigkristalline Substanz bekannt ist, die alle Anforderungen gleichzeitig erfüllt, werden in der Regel Flüssigkristallmischungen aus 5 bis 30 Verbindungen hergestellt, um Materialien mit geeigneten Eigenschaften zu erhalten. Die Flüssigkristallmaterialien müssen also auch gut miteinander mischbar sein.

[0016] Ein wesentliches Problem bei den Flüssigkristallanzeigen des Standes der Technik ist die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Spannungen, wie der Schwellenspannung, und somit der Betriebsspannung. Die Flüssigkristallmaterialien sollten eine möglichst geringe Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$ (bzw. der dielektrischen Anisotropie $d\Delta\epsilon(T)/dT$) besitzen. Dies hat den Vorteil, daß auf eine Temperaturkompensation der Ansteuerspannung ganz oder zumindest teilweise verzichtet werden kann.

[0017] Eine bekannte Flüssigkristallmischung aus dem Stand der Technik, die in TN-Flüssigkristallanzeigen für gewöhnliche Anwendungen eingesetzt werden kann, ist beispielsweise E7 (Merck Ltd, Poole, England). Diese Mischung enthält Cyanobi- und terphenyle und weist folgende Eigenschaften auf

Klärpunkt $T_{N,I}$:	60,5°C
optische Anisotropie Δn :	0,225
Viskosität:	39 cSt
Schwellspannung $V_{(10,0,20)}$:	1,5 V

[0018] Trotz akzeptablem Klärpunkt $T_{N,I}$ und relativ guter Viskosität sind derartige Mischungen beispielsweise aufgrund ihrer zu hohen optischen Anisotropien Δn und/oder zu hohen Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ für viele Anwendungen ungeeignet.

[0019] Um beispielsweise die Schwellspannung $V_{(10,0,20)}$ zu reduzieren, werden zu den bisher bekannten Flüssigkristallmischungen stark polare nematische Verbindungen mit terminaler Cyanogruppe zugegeben. Das effektive Dipolmoment dieser Verbindungen wird jedoch in beträchtlichem Ausmaß durch eine mehr oder weniger starke antiparallele Assoziation dieser Moleküle reduziert, weshalb eine relativ große Menge polarer Verbindungen zugegeben werden muß. Dies verursacht wiederum verschiedene Nachteile, beispielsweise ungünstige elastische Eigenschaften und hohe Viskositäten der Flüssigkristallphasen.

[0020] Durch Zugabe von 4-Alkyl-Benzoesäure-(4-Cyano-3-fluorophenyl)-estern als stark polaren Kompo-

nenten zu ZLI-1957/5 (kommerziell erhältliche Mischung der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, enthaltend Phenylcyclohexan-, Cyclohexylbiphenyl- und Bis-Cyclohexylbiphenyl-Verbindungen sowie 4-Cyclohexyl-Benzoesäurephenylester) konnte die Schwellspannung $V_{(10,0,20)}$ reduziert werden (H. Schadt, S. M. Kelly, J. Chem. Phys. 81(3), 1514–15 (1984)), was durch einen geringeren Grad der Assoziation der zugegebenen Verbindungen erklärt wird. Aber auch diese Flüssigkristallphasen erfüllen nicht alle der obengenannten Anforderungen. Beispielsweise sind die erzielten Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ für viele Anwendungen immer noch zu ungünstig und/oder die Viskositäten und/oder die Doppelbrechungen zu hoch.

[0021] Da sich die unterschiedlichen Komponenten der Flüssigkristallmischungen ungünstig beeinflussen können und dies in zum Teil unvorhersehbarer Weise eintritt, stellt die Herstellung von Flüssigkristallmischungen, die unterschiedliche Anforderungen gleichzeitig erfüllen sollen, eine für den Fachmann bis heute schwierige Aufgabe dar.

[0022] Aus diesem Grund haben die bisher bekannten Flüssigkristallmischungen oftmals eine oder mehrere der folgenden Nachteile: eine übermäßig hohe Schwellspannung $V_{(10,0,20)}$, eine hohe Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung, eine übermäßig hohe Viskosität, eine ungünstig hohe optische Anisotropie Δn und eine große Blickwinkelabhängigkeit des Kontrasts.

[0023] Ein weiteres wesentliches Problem, bei Flüssigkristallanzeigen des Standes der Technik, ist die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften und damit der Ansteuerspannungen. Insbesondere störend ist hier die Temperaturabhängigkeit des Effekts, der bei niedrigen Temperaturen (z. B. bei -20°C) sehr ausgeprägt ist.

[0024] Eine Verringerung der Frequenzabhängigkeit der Ansteuerspannungen ermöglicht eine bessere Multiplexansteuerung auch mit höheren Multiplexverhältnissen. Eine Verringerung der Temperaturabhängigkeit der Frequenzabhängigkeit ermöglicht insbesondere den Betrieb der Anzeigen bis zu tiefen Temperaturen.

[0025] Bei flüssigkristallinen Medien für Flüssigkristallanzeigen mit niedrigen Ansteuerspannungen im Bereich von 2 bis 3 V (mux. 1:3, bias 1:3; mux. 1:8, bias 1:4 oder mux. 1:16, bias 1:5) werden flüssigkristalline bzw. mesogene Verbindungen mit großen dielektrischen Anisotropien ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ mit $\epsilon_{\parallel}$ Dielektrizitätskonstante parallel zum Direktor und $\epsilon_{\perp}$ Dielektrizitätskonstante senkrecht zum Direktor) eingesetzt.

[0026] Typischer Weise haben derartige Verbindungen und die diese enthaltenden Medien große Viskositätswerte und somit große Schaltzeiten, schalten also relativ langsam.

[0027] Ein weiteres Problem für das Tieftemperaturverhalten ist die bei tiefen Temperaturen drastisch ansteigende Viskosität der Flüssigkristallmedien, die insbesondere bei den stark polaren Medien mit den kleinen Ansteuerspannungen zu beobachten ist. Der Anstieg der Viskosität, und zwar insbesondere der für das Schalten in TN- und STN-Anzeigen wesentlichen Rotationsviskosität (γ_1), führt zu einem Anstieg der Schaltzeiten, der für viele Anwendungen nicht akzeptabel ist.

[0028] Bei gegebener Temperatur hängt ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$) von der Frequenz der angelegten (Rechteck-)Spannung, auch Frequenz der Ansteuerspannung oder kurz Sp Ansteuerfrequenz genannt, ab. Im Bereich von 100 Hz bis 1000 kHz, der die typischen Ansteuerfrequenzen die in typischen Flüssigkristallanzeigen auftreten abdeckt, bleibt $\Delta\epsilon$ zunächst mit steigender Frequenz konstant. Bei höheren Frequenzen nimmt $\Delta\epsilon$ dann ab.

[0029] Für das typische Verhalten siehe auch [Abb. 3](#). Die anfänglich leichte Abnahme verstärkt sich mit steigender Frequenz. Der Betrag der negativen Steigung von $d\Delta\epsilon/df$ nimmt zu, bis er an einem Wendepunkt einen maximalen Wert erreicht, um dann wieder abzunehmen. Bei weiter steigenden Frequenzen durchläuft $\Delta\epsilon$ dann ein Minimum, typischer Weise im Bereich negativer absoluter Werte.

[0030] Da die Abweichung von konstanten Verhalten experimentell schwierig zugänglich ist und zumindest nur mit einiger Fehlerbreite zu bestimmen ist (vgl. e. g. [Abb. 3](#)) können besser die für die Frequenzabhängigkeit charakteristischen Frequenzen also die Frequenz des Wendepunkts ($f(\Delta\epsilon \text{ max})$) (bei negativer Steigung) und des Minimums ($f(\Delta\epsilon \text{ min})$) verwendet werden.

[0031] Hier wird wegen der besseren Bestimmbarkeit und insbesondere wegen der Lage im mittleren Bereich des interessierenden Bereichs die Frequenz des Wendepunktes verwendet.

[0032] Die Frequenzabhängigkeit des $\Delta\epsilon$ ist bei der Ansteuerung von Flüssigkristallanzeigen störend, da be-

sonders bei im Zeitmultiplex nutzbaren angesteuerten Anzeigen und insbesondere bei solchen Anzeigen mit größeren Multiplexverhältnissen (z. B. 1:16) nicht nur höhere Frequenzen eingesetzt werden sondern auch noch deren Obertöne auftreten. Wenn die Flüssigkristallmedien jedoch bei den auftretenden höheren Frequenzen kleiner $\Delta\epsilon$ Werte zeigen, sinkt der Kontrast, da die charakteristischen Spannungen, z. B: die Schwellenspannung V_{10} , vom $\Delta\epsilon$ abhängen. Somit sind möglichst bis zu hohen Frequenzen frequenzunabhängige Medien erwünscht.

[0033] Mit sinkender Temperatur steigt $\Delta\epsilon$ bei niedrigen Frequenzen an. Da jedoch gleichzeitig mit sinkender Temperatur die charakteristischen Frequenzen stark sinken, wird bei hohen Frequenzen dieser Effekt überkompensiert. Somit schneiden sich typischerweise die Kurven von $\Delta\epsilon(f_q T_u)$ für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 bei einer bestimmten Frequenz $f_x(T_1, T_2)$. Die Frequenz dieses Schnittpunktes ist somit sowohl für die Frequenzabhängigkeit des Mediums als solchen, als auch insbesondere für deren Temperaturabhängigkeit charakteristisch.

[0034] Der Einfluß des Anstiegs von $\Delta\epsilon$ mit sinkender Temperatur kann relativ einfach durch die Änderung der verwendeten Ansteuerspannung ausgeglichen werden.

[0035] Die deutlich stärkere Frequenzabhängigkeit der tieferen Temperaturen, insbesondere die Verschiebung der Abnahme der $\Delta\epsilon$ -Werte ist äußerst störend und für viele Anwendungen prohibitiv.

[0036] Somit besteht immer noch ein großer Bedarf an Flüssigkristallmischungen mit hohem Klärpunkt, niedrigem Schmelzpunkt, geringer Schwellenspannung $V_{(10,0,20)}$, kleinen Temperaturunabhängigkeiten der Schwellenspannung und oder kleiner Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Anisotropie und der Schwellenspannung und geringer Viskosität (und somit kurzer Schaltzeit), die gleichzeitig für eine Verwendung in TN- und/oder STN-Flüssigkristallzellen geeignete optische Anisotropien Δn und sehr kleine Blickwinkelabhängigkeiten des Kontrasts mit gutem Tieftemperaturverhalten kombinieren.

[0037] Aus den Druckschriften DE 197 48 618 A1, DE 197 46 793 A1, DE 197 07 807 A1, EP 0 857 774 A2 und EP 0 824 141 A1 sind bereits flüssigkristalline Medien bekannt, die bestimmte Komponenten der erfindungsgemäßen Medien offenbaren.

[0038] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, TN-Flüssigkristallanzeigen sowie die darin verwendeten nematischen Flüssigkristallmischungen bereitzustellen, die die oben angegebenen Nachteile nicht oder nur in geringem Maße und insbesondere niedrige Rotationsviskositäten γ_1 bzw. kurze Schaltzeiten, niedrige Schwellenspannungen $V_{(10,0,20)}$, und geringe Temperaturabhängigkeiten der Schwellenspannung $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$ und/oder geringe Frequenzabhängigkeit der Schwellenspannung (bzw. dielektrischen Anisotropie), insbesondere bei tiefen Temperaturen, aufweisen.

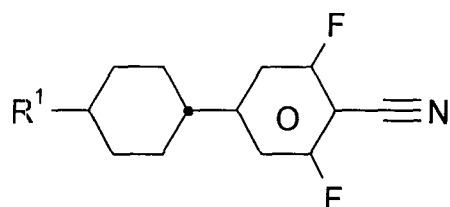
[0039] Es wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man in Anzeigen erfindungsgemäße Flüssigkristallmischungen verwendet.

[0040] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es Medien bereitzustellen, die eine kleinere Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ insbesondere bei tieferen Temperaturen hat.

[0041] Es wurde nun gefunden, daß flüssigkristalline Medien, bei denen der Wendepunkt von $\Delta\epsilon$ als Funktion der Frequenz $f(\Delta\epsilon'_{\max}, T)$ bei $T = 0^\circ\text{C}$ 80 kHz oder mehr beträgt, ganz besonders für derartige Anzeigen geeignet sind.

[0042] Ferner wurde gefunden, daß Medien, bei denen sich die Frequenzabhängigkeitskurven von 0°C und von -20°C bei einer Frequenz von 4 kHz oder mehr schneiden, sich hervorragend für derartige Anzeigen eignen.

[0043] Desweiteren wurde gefunden, daß derartige flüssigkristalline Medien sich realisieren lassen als Medien enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I,



I

worin

R^1 Alkyl mit 1-12 oder Alkenyl mit 2-12 C-Atomen

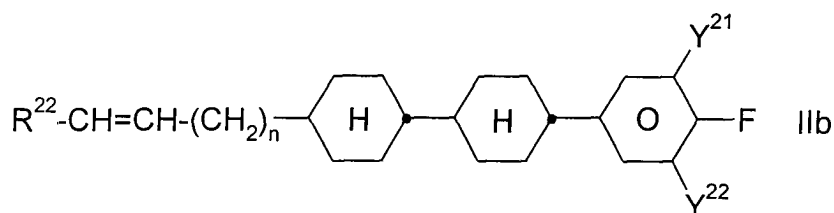
bedeutet,

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa,



IIa

eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb,



IIb

worin

R^{21} Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen oder Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen, F, Cl, OCF_3 oder OCF_2H ,

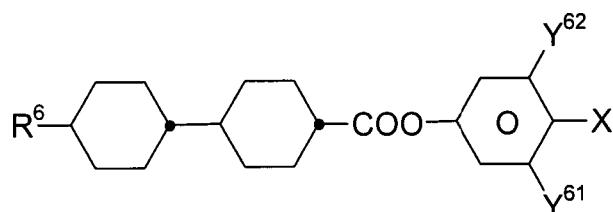
R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen, besonders bevorzugt H,

Y^{21} und Y^{22} jeweils unabhängig voneinander, H oder F und

n 0 bis 5,

bedeutet,

eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI,



VI

worin

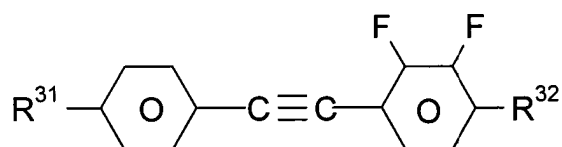
R^6 Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

X F, Cl oder OCF_3 , und

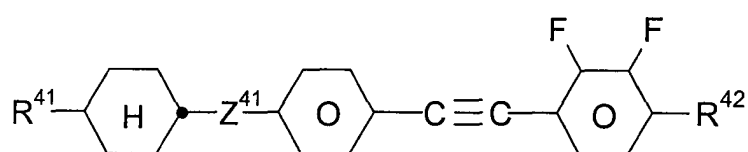
Y^{61} , Y^{62} unabhängig voneinander H oder F,

bedeuten,

und eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIm und IVr



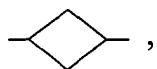
IIIm



IVr

worin

R^{31} und R^{41} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



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

R^{32} , R^{42} jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen,

Z^{41} -CO-O-, -CH₂-CH₂- oder eine Einfachbindung

bedeuten,

enthält,

die oben genannten Nachteile nicht oder zumindestens verglichen mit üblichen Medien deutlich weniger ausgeprägt aufweisen.

[0044] Die Ausdrücke „Alkyl“ und „Alkoxy“ umfassen geradkettige und verzweigte Alkyl- und Alkoxygruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkyl- und Alkoxygruppen sind Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentoxy, Hexoxy oder Heptoxy, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Methoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy oder Dodecoxy.

[0045] Alkyl bedeutet in dieser Anmeldung bevorzugt n-Alkyl, Alkenyl, bevorzugt n-1-E-Alkenyl, Alkoxyalkyl, bevorzugt Alkylloxymethyl und Alkoxy bevorzugt n-Alkoxy.

[0046] Der Ausdruck „Alkenyl“ umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl, C₆-C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂-C₇-1E-Alkenyl, C₄-C₇-3E-Alkenyl, C₅-C₇-4-Alkenyl. Beispiele bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1 E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen.

[0047] Unter den Alkenylgruppen sind diejenigen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt.

[0048] Der Ausdruck „Alkenyloxy“ umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenyloxygruppen mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Er bedeutet besonders Vinyloxy, Prop-1- oder -2-enyloxy, But-1-, -2- oder -3-enyloxy, Pent-1-, -2-, -3- oder -4-enyloxy, Hex-1-, -2-, -3-, -4- oder -5-enyloxy oder Hept-1-, -2-, -3-, -4-, -5- oder -6-enyloxy, ferner Oct-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6- oder -7-enyloxy, Non-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- oder -8-enyloxy, Dec-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8- oder -9-enyloxy, Undec-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8-, -9- oder -10-enyloxy oder Dodec-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7-, -8-, -9-, -10- oder -11-enyloxy.

[0049] Die Verbindungen der Formeln I und II, sowie ihrer Unterformeln, 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.

[0050] In einer ersten bevorzugten Ausführungsform eignen sich die erfindungsgemäßen Medien insbesondere zur Verbesserung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Anisotropie und der Schwellenspannung. Allgemein bevorzugt und insbesondere in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält das flüssigkristalline Medium die im folgenden beschriebenen Bestandteile.

[0051] Bevorzugt enthält das Medium eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, bei denen

R^1 Alkyl

bedeutet.

[0052] Bei den Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen Medien bedeutet R^1 bevorzugt Alkyl mit 3 bis 7, besonders bevorzugt mit 5 bis 7 C-Atomen.

[0053] Es ist bevorzugt, dass in Formel IIa

R^{21} Alkyl mit 17 oder Alkenyl mit 2-7C-Atomen,

R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und
n 0
bedeuten.

[0054] Besonders bevorzugt enthält das flüssigkristalline Medium zwei oder mehr Verbindungen der Formel I.

[0055] Insbesondere bevorzugt enthält das flüssigkristalline Medium eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, bei denen

R^1 Alkenyl mit 3 bis 7 C-Atomen
bedeutet.

[0056] In einer anderen Ausführungsform enthält das flüssigkristalline Medium eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, bei denen

R^1 Alkyl mit 3 bis 7 C-Atomen
bedeutet.

[0057] Weiterhin bevorzugt sind flüssigkristalline Medien, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa enthalten, bei denen

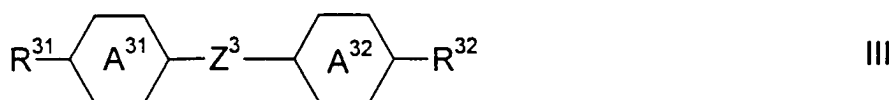
R^{21} Alkyl und
 R^{22} H
bedeuten.

[0058] Daneben sind solche flüssigkristalline Medien bevorzugt, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa enthalten, bei denen

R^{21} Alkenyl und
 R^2 H
bedeuten.

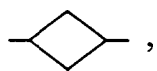
[0059] Neben den Verbindungen der Formeln I und II, bevorzugt der Formel Iia, enthalten die erfindungsge-
mäßigen flüssigkristallinen Medien weitere flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen.

[0060] Bevorzugt enthalten die flüssigkristallinen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel III



worin

R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



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

A^{31} und A^{32} jeweils unabhängig voneinander einen

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

(b) 1,4-Phenylene- oder 1,4-Naphthylene- rest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

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

wobei die Reste (a) und (b) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können, und

Z^3 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung, oder auch -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH₂CH₂-

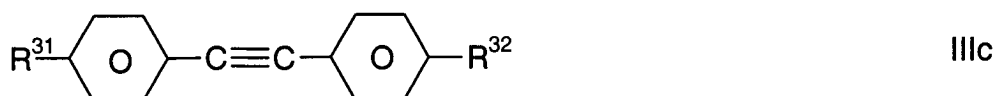
bedeuten,

und bevorzugt

R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

A^{31} und A^{32} unabhängig voneinander 1,4-traps-Cyclohexylen, 1,4-Phenylene, 3-Fluoro-1,4-phenylene oder 2,3-Difluorophenylene,
 Z^3 -CO-O-, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten.

[0061] Besonders bevorzugt enthalten die flüssigkristallinen Medien eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln IIIa–IIIc



worin

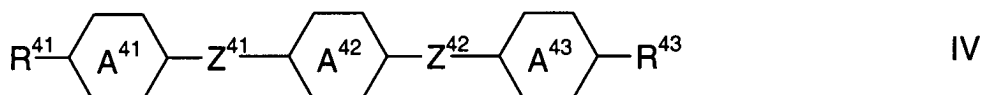
R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen bedeuten.

[0062] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IIIa bis IIIc bei denen

R^{31} Alkyl oder Alkenyl und

R^{32} Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl bedeuten.

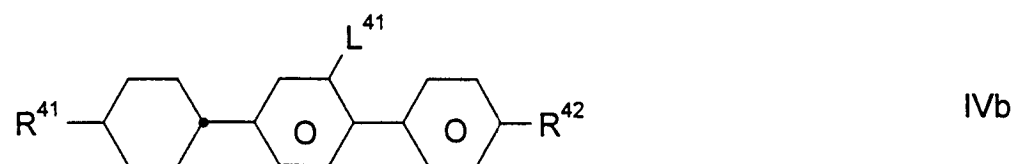
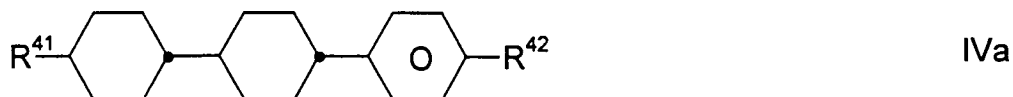
[0063] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV



worin

R^{41} , R^{42} , A^{41} , A^{42} , A^{43} , Z^{41} und Z^{42} jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung haben, die oben bei Formel III für die jeweiligen entsprechenden Gruppen R^{31} , R^{32} , A^{31} , A^{32} bzw. Z^3 angegeben sind.

[0064] Als weitere derartige Verbindungen enthalten die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IVa und IVb

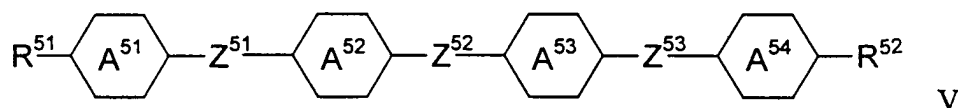


worin

R^{41} und R^{42} unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen und L^{41} H oder F

bedeuten.

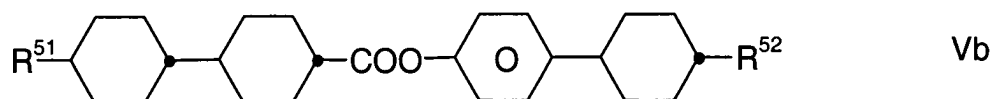
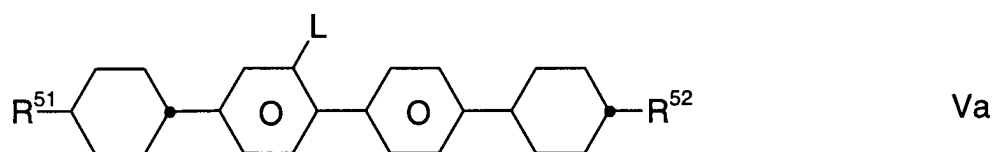
[0065] Außerdem enthalten die erfindungsgemäßen Medien bevorzugt eine oder mehrere Verbindungen der Formel V



worin

R^{51} , R^{52} , A^{51} , A^{52} , A^{53} , A^{54} , Z^{51} , Z^{52} und Z^{53} jeweils unabhängig voneinander die oben bei Formel III für R^{31} , R^{32} , A^{31} , A^{32} bzw. Z^3 angegebenen Bedeutungen haben.

[0066] Bevorzugt sind diese Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln Va und Vb



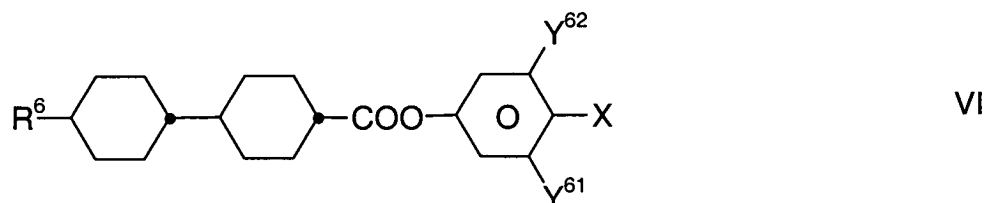
worin

R^{51} und R^{52} unabhängig voneinander Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkenyloxy oder Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen und

L^{51} H oder F

bedeuten.

[0067] Die erfindungsgemäßen Medien enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI



worin

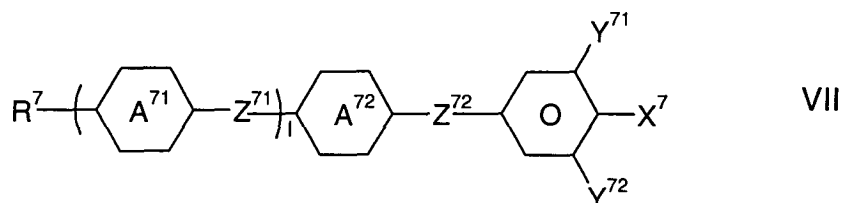
R^6 bevorzugt mit 2 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 3 C-Atomen,

X bevorzugt F und

Y^{61} und Y^{62} bevorzugt einer F, besonders bevorzugt beide F

bedeuten.

[0068] Optional enthalten die Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel VII



worin

R^7 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkenyloxygruppe mit 2 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt

n-Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

X^7 CN, F, Cl, $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{CFHCl}$, $-\text{CF}_2\text{H}$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{OCF}_2\text{Cl}$, $-\text{OCFHCl}$, oder $-\text{OCHF}_2$, bevorzugt CN, F, $-\text{OCF}_3$

oder $-\text{OCHF}_2$,

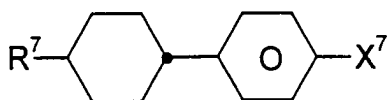
I 0 oder 1

Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten sowie

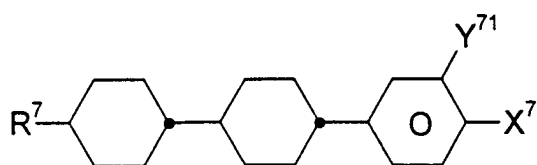
A^{71} , A^{72} , Z^{71} und Z^{72} jeweils unabhängig voneinander die oben bei Formel III für A^{31} , A^{32} und Z^3 angegebene Bedeutung besitzen.

wobei die Verbindungen der Formel VII von denen der Formel VI verschieden sind.

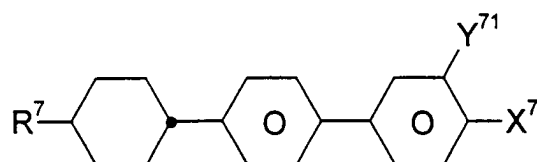
[0069] Bevorzugt sind diese Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln VIIa bis VIIc



VIIa



VIIb



VIIc

worin

R^7 n-Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

X^7 F oder CN,

Y^{71} H oder F

bedeuten.

[0070] Bevorzugt werden Verbindungen der Formel VIIa, insbesondere mit $\text{X} = \text{CN}$ eingesetzt.

[0071] Die Konzentration der Verbindungen der Formel I im Gesamtgemisch beträgt um 10 bis 50%, bevorzugt von 20 bis 40%, besonders bevorzugt von 25 bis 35%.

[0072] Die Konzentration der Verbindungen der Formel II, bevorzugt der Formel IIa, im Gesamtgemisch beträgt von 5 bis 40%, bevorzugt von 7 bis 30%, besonders bevorzugt von 9 bis 25%.

[0073] Die Konzentration der Verbindungen der Gruppe der Verbindungen der Formel III, bevorzugt der Formeln IIIa bis IIIc beträgt 0 bis 25%, bevorzugt 1 bis 20%, besonders bevorzugt 4 bis 16%.

[0074] Die Verbindungen der Formel IV, bevorzugt der Formeln IVa und IVb werden zusammen zu 0 bis 30%, bevorzugt zu 5 bis 25%, besonders bevorzugt zu 7 bis 20% eingesetzt.

[0075] Die Verbindungen der Formel V, bevorzugt der Formeln Va und Vb werden zusammen in Konzentrationen von 0 bis 30%, bevorzugt von 3 bis 20% und besonders bevorzugt von 5 bis 15% eingesetzt.

[0076] Verbindungen der Formel VI eingesetzt werden mit Konzentration von 5 bis 25%, bevorzugt 10 bis 20%, eingesetzt.

[0077] Die Verbindungen der Formel VII, bevorzugt der Formeln VIIa bis VIIc werden zu 0 bis 20%, bevorzugt zu 5 bis 15% eingesetzt.

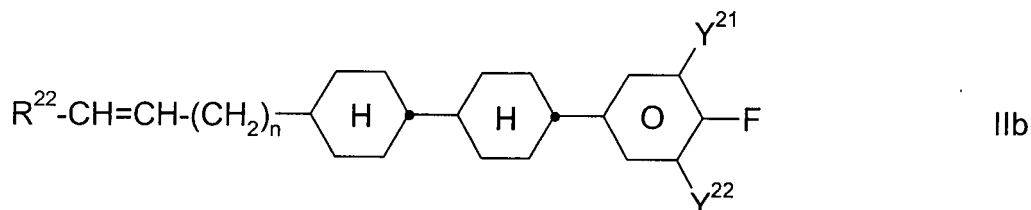
[0078] Allgemein und insbesondere in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform, die sich insbesondere zur Erzielung einer geringen Temperaturabhängigkeit eignet, haben die Medien die folgenden beschriebenen Zusammensetzungen und Eigenschaften.

[0079] Bevorzugt enthalten die nematischen Flüssigkristallmedien, die eine positive dielektrischer Anisotropie ($\Delta\epsilon \geq 1,5$) haben, eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ia



worin

R^1 die oben unter Formel I gegebene Bedeutung besitzt, und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



worin

R^{22} und n die oben unter Formel II gegebenen Bedeutungen besitzen und Y^{21} und Y^{22} jeweils unabhängig voneinander H oder F, und mindestens einer und besonders bevorzugt genau einer von Y^{21} und Y^{22} F bedeutet.

[0080] Bevorzugte Verbindungen der Formel Ia sind diejenigen, worin R einen geradkettigen Alkylrest bedeutet.

[0081] Bevorzugte Verbindungen der Formel IIb sind die, in denen R^{22} Vinyl oder einen geradkettigen 1E- oder 3E-Alkenylrest mit 3 bis 12, bevorzugt mit 3 bis 5 C-Atomen bedeutet. Unter diesen Verbindungen sind wiederum diejenigen ganz außerordentlich bevorzugt, in denen R^{22} Vinyl oder 1E-Propenyl bedeutet.

[0082] Die Verwendung der Verbindungen der Formeln Ia und IIb in den Mischungen für TN-Flüssigkristallanzeigen bewirkt insbesondere niedrige Rotationsviskositäten γ_1 bzw. kurze Schaltzeiten, gleichzeitig niedrige Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ und geringe Temperaturabhängigkeiten der Schwellspannung $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$.

[0083] Insbesondere beim Einsatz in TN-Flüssigkristallanzeigen mit hohen Schichtdicken zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mischungen durch niedrige Summenschaltzeiten ($t_{ges} = t_{on} + t_{off}$) aus.

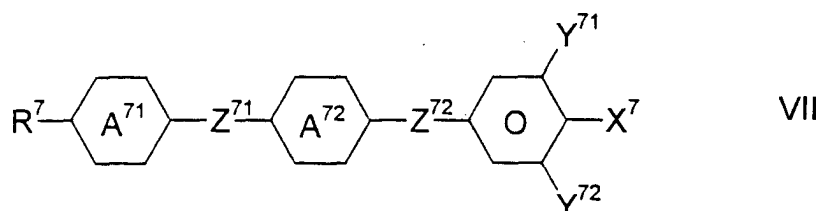
[0084] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zeichnen sich weiterhin durch eine hohe Stabilität und günstige Werte für den elektrischen Widerstand und die Frequenzabhängigkeit der Schwellspannung aus. Die TN-Flüssigkristallanzeigen weisen zudem einen großen Arbeitstemperaturbereich auf. Insbesondere wenn die TN-Flüssigkristallanzeigen im ersten Transmissionsminimum betrieben werden, zeichnen sie sich zusätzlich durch eine gute Winkelabhängigkeit des Kontrasts aus.

[0085] In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen 3, 4, 5 oder 6 Verbindungen der Formeln Ia und IIb. Der Gehalt an diesen Verbindungen beträgt in der Regel 20 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0086] Der Gehalt an Verbindungen der Formel Ia beträgt bevorzugt 5 bis 45 Gew.%, besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.% und insbesondere bevorzugt 20 bis 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0087] Der Gehalt an Verbindungen der Formel IIb beträgt bevorzugt 5 bis 30 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% und insbesondere bevorzugt 10 bis 25 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0088] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten zusätzlich zu den Verbindungen der Formeln Ia und IIb vorzugsweise eine oder mehrere dielektrisch positive Verbindungen ($\Delta\epsilon > +1,5$) ausgewählt aus der Gruppe der Formeln Formel VI wie oben beschrieben und VII.



worin die Parameter die oben unter Formel VII gegebene Bedeutung haben und bevorzugt

R^7 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkenyloxygruppe mit 2 bis 12 C-Atomen, besonders bevorzugt

n-Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

n-Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen,

X^7 CN, F, $-\text{OCF}_3$ oder $-\text{OCHF}_2$,

L 0 oder 1 und

Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten sowie

A^{71} , A^{72} , Z^{71} und Z^{72} jeweils unabhängig voneinander die oben bei Formel III für A^{31} , A^{32} und Z^3 angegebene Bedeutung besitzen,

und bevorzugt

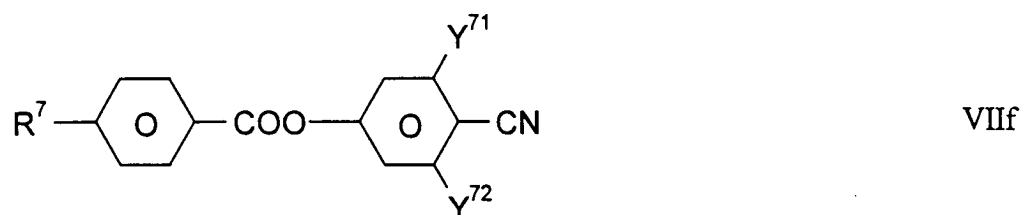
Z^{71} $-\text{COO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder eine Einfachbindung,

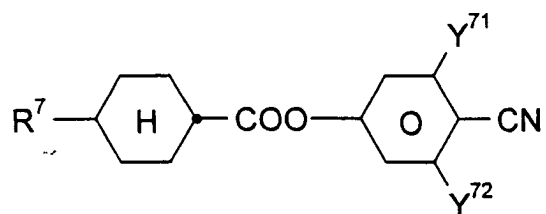
Z^{72} $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung,

bedeuten

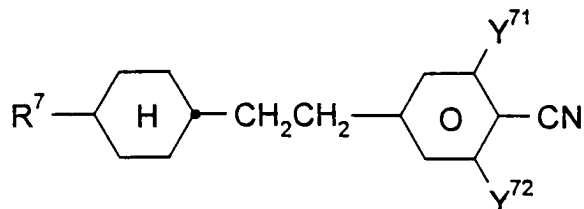
und wobei die Verbindungen der Formel VII verschieden von den Verbindungen der Formeln I, II und VI sind.

[0089] Bevorzugt eingesetzte Verbindungen sind die ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln VI, VIIa bis VIIc und VII bis VIIj:

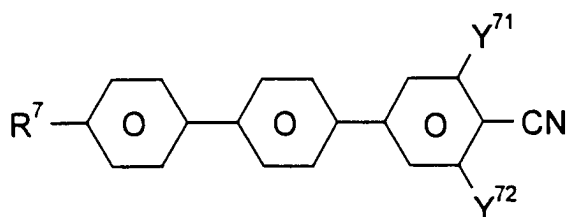




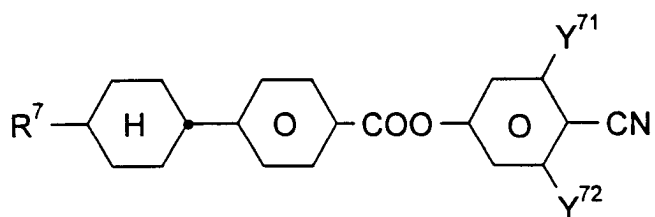
VIIg



VIIh



VIIi

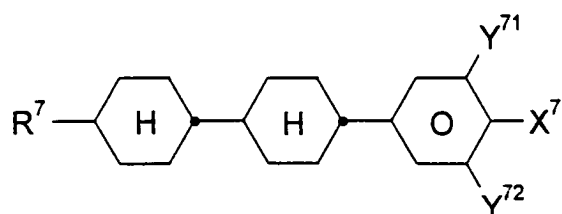


VIIj

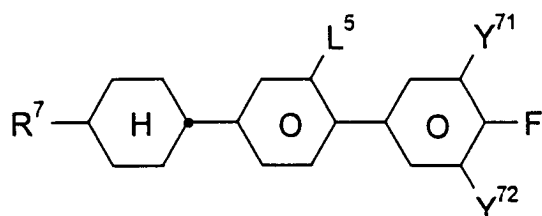
worin R^7 die oben bei Formel VII angegebene Bedeutung besitzt und Y^{71} , Y^{72} und L^5 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten.

[0090] Unter den Verbindungen der Formeln VI und VIIa bis VIIj sind die Verbindungen der Formeln VI, VIIa und VIIf bevorzugt, insbesondere die Verbindungen der Formel VIIa und die Verbindungen der Formel VIIf, worin einer der Reste Y^{71} und Y^{72} F und der andere dieser Reste H bedeutet.

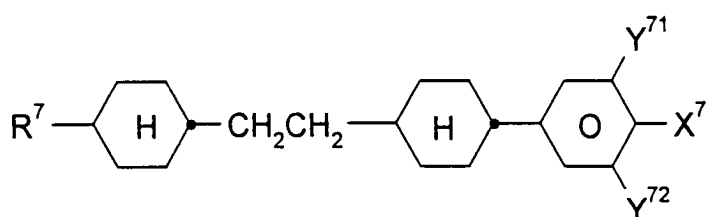
[0091] Weitere bevorzugt eingesetzte Dreiringverbindungen der Formel VII entsprechen den Unterformeln VIIk bis VIIn:



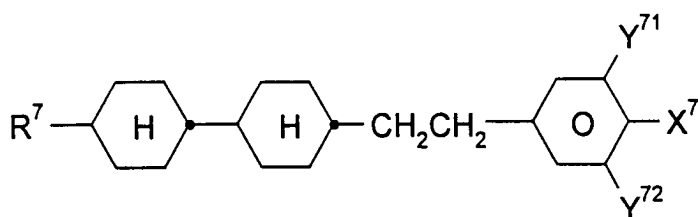
VIIIk



VIII



VIIIm



VIIIn

worin R^7 die oben bei Formel VII angegebene Bedeutung besitzt, X^7 F, Cl, CF_3 , OCF_3 oder $OCHF_2$ ist, Y^{71} , Y^{72} und L^5 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten und die Verbindungen der Formel VIIIk verschieden von den Verbindungen der Formel IIb und VIIb sind.

[0092] Besonders bevorzugt sind Mischungen, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI enthalten.

[0093] Unter den Verbindungen der Formeln VII bis VIIIn werden bevorzugt diejenigen eingesetzt, bei denen Y^{71} F bedeutet, ferner solche, worin Y^{71} und Y^{72} F bedeuten.

[0094] Unter den Verbindungen der Formel VI sind diejenigen bevorzugt, worin Y^{61} und Y^{62} F bedeuten,

[0095] Der Gehalt an allen Verbindungen der Formeln VI, VIIa, und VIId bis VIIj beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0096] Der Gehalt an allen Verbindungen der Formel VIIIk bis VIII beträgt vorzugsweise 5 bis 35 Gew.% und besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0097] Der Gehalt an allen terminal fluorierten oder terminal fluorierte Gruppen tragenden Verbindungen beträgt vorzugsweise 5 bis 65 Gew.% und besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0098] Der Gehalt an allen Verbindungen der Formeln VI und VII, bevorzugt der Formeln VI und VIIa bis VIIIn, beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.% und besonders bevorzugt 10 bis 35 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0099] Der Gehalt an allen Verbindungen der Formeln I, II, VI und VII, bevorzugt der Formeln Ia, IIa, VI und

VIIa bis VIIn, beträgt vorzugsweise 40 bis 90 Gew.%, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.% und insbesondere bevorzugt 60 bis 80 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung.

[0100] Bevorzugte Mischungen enthalten neben zwei oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus den Formeln Ia und IIb eine, zwei, drei oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Formeln VIIa, VIIe, VIIf und VI. Vorzugsweise enthalten diese Mischungen zwei bis vier Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln Ia und IIb, eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Formeln VIIa und VIIf, worin einer der Reste Y^{71} oder Y^{72} F und der andere dieser Reste H bedeutet sowie eine bis vier Verbindungen der Formel VI, worin einer der Reste Y^{61} oder Y^{62} F und der andere dieser Reste H bedeutet.

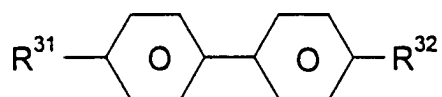
[0101] In den vor- und nachstehend genannten bevorzugten Verbindungen der Unterformeln zu Formeln III, IV, V, VI und VII bedeuten die Reste R^{31} , R^{32} , R^{41} , R^{42} , R^{51} , R^{52} , R^6 und R^7 , soweit nicht anders vermerkt, vorzugsweise geradkettiges Alkyl, Alkenyl oder Alkoxy, insbesondere Alkyl, mit 1 bis 12 C-Atomen oder 1E-Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 7, bzw. mit 2 bis 7 C-Atomen.

[0102] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln III bis V

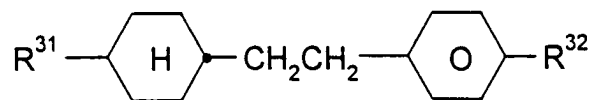
[0103] Die Verbindungen der Formeln III bis V sind überwiegend dielektrisch neutral ($-1,5 \leq \Delta\epsilon \leq +1,5$). Sie zeichnen sich insbesondere durch ihre niedrigen Werte für die Rotationsviskosität γ_1 aus.

[0104] Bevorzugte Flüssigkristallmischungen enthalten eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln III bis V, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.%.

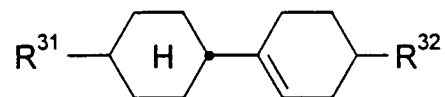
[0105] Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln IIIa, IIIb und IIIc bis IIIj:



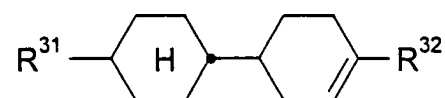
III d



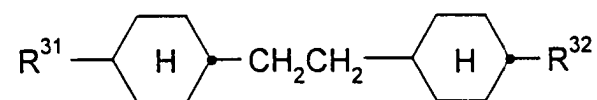
III e



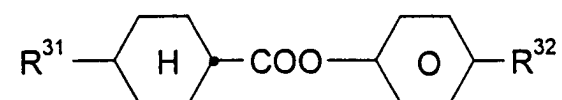
III f



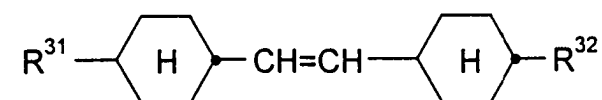
III g



III h



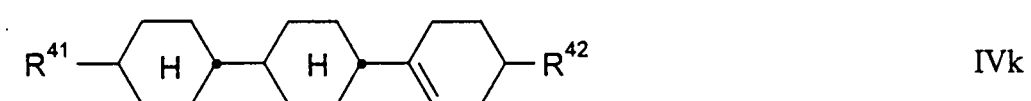
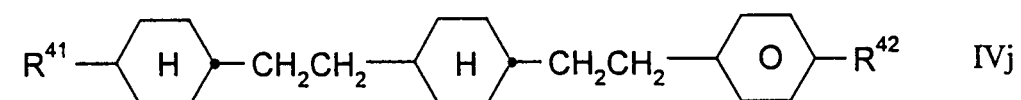
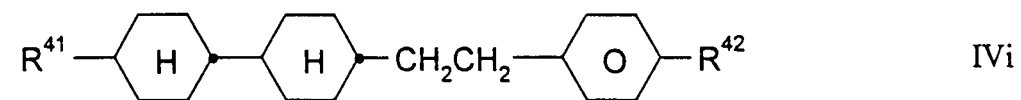
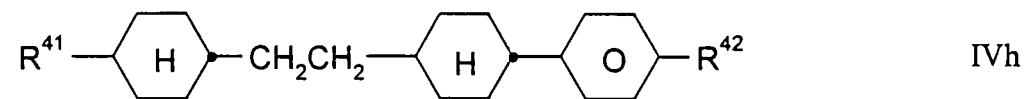
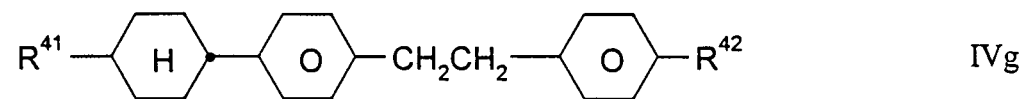
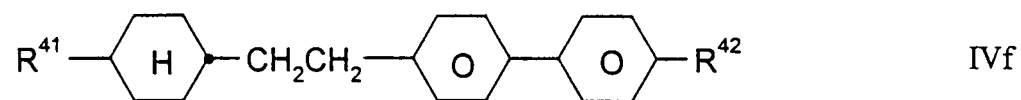
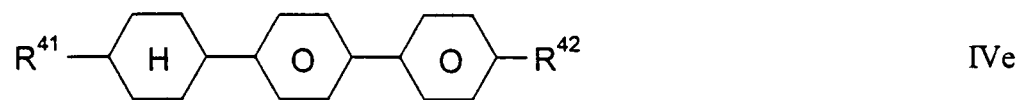
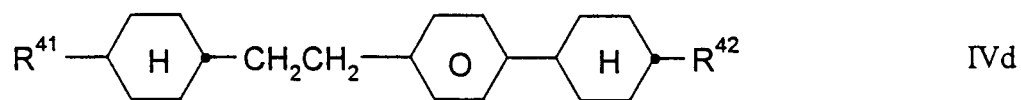
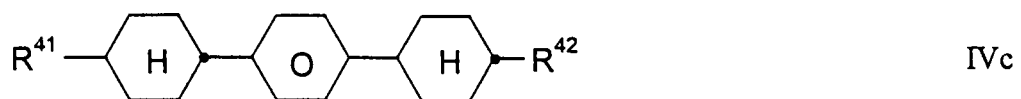
III i

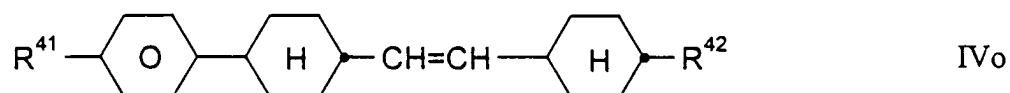
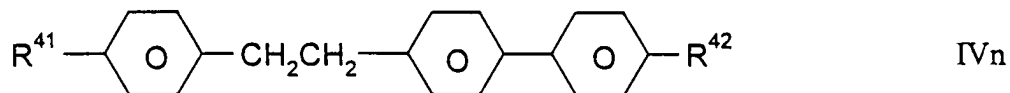
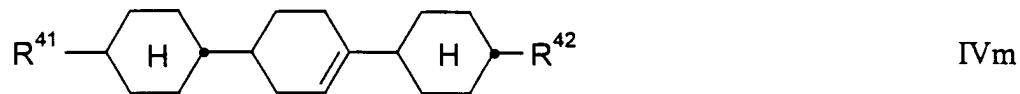
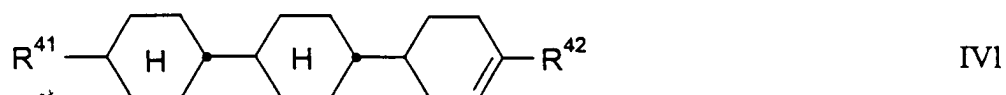


III j

worin R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander die oben bei der Formel III angegebene Bedeutung haben.

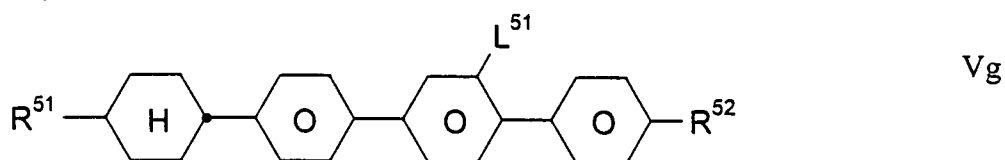
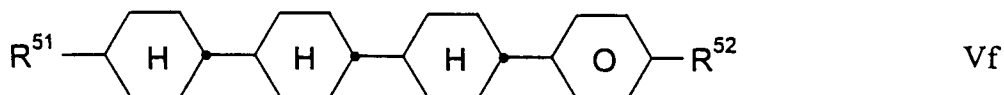
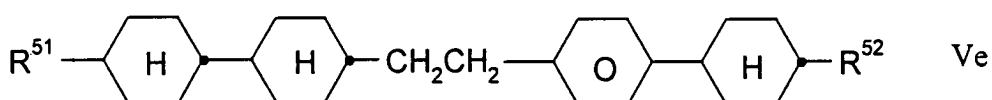
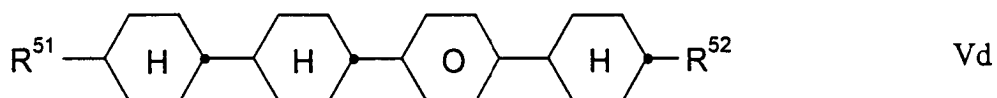
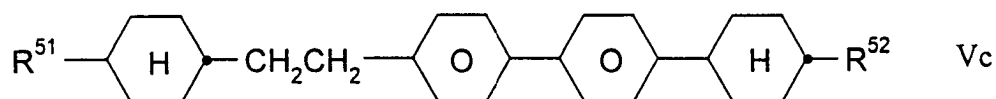
[0106] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln IVa, IVb und IVc bis IVo:





worin R^{41} und R^{42} jeweils die oben bei der Formel IV angegebene Bedeutung haben. Die 1,4-Phenylengruppen in den Verbindungen der Formeln IVc bis IVg, IVn und IVo können jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein.

[0107] Insbesondere bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zusätzlich auch eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Verbindungen der Formeln Va, Vb und Vc bis Vg:



worin R^{51} und R^{52} jeweils die oben bei der Formel V angegebene Bedeutung haben und L^{51} , F oder H bedeutet. Die 1,4-Phenylengruppen in den Verbindungen der Formeln Va bis Vg können jeweils unabhängig voneinander auch durch Fluor ein- oder mehrfach substituiert sein.

[0108] R^{41} , R^{42} , R^{51} und R^{52} in den Verbindungen der Formeln IVa bis IVo und Va bis Vg bedeuten bevorzugt jeweils unabhängig voneinander geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln IVa bis IVo und Va bis Vg, worin R^{41} und R^{51} Alkyl und R^{42} und R^{52} Alkyl oder

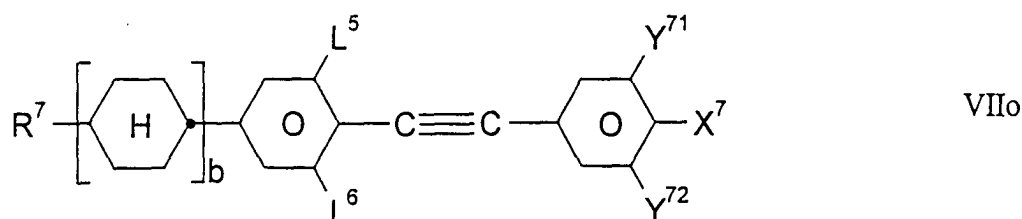
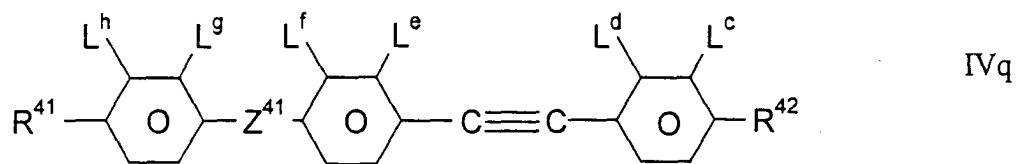
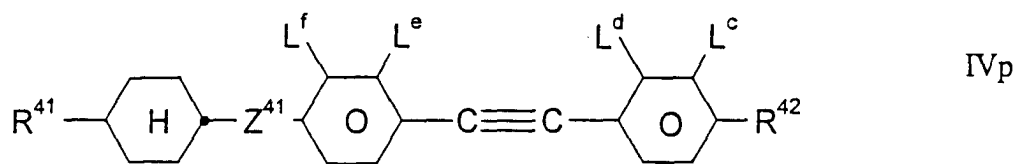
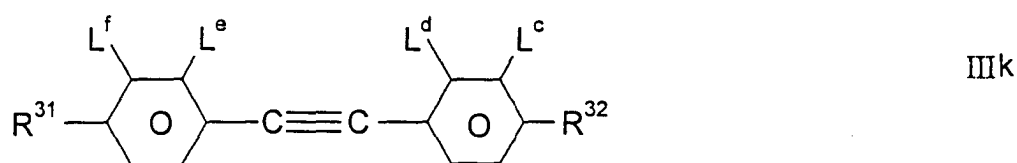
Alkoxy, jeweils mit 1 bis 7 C-Atomen, bedeutet.

[0109] Unter den Verbindungen der Formeln IVa bis IVo sind jedoch auch diejenigen Verbindungen besonders bevorzugt, worin R^{41} und/oder R^{42} jeweils unabhängig voneinander geradkettiges Alkenyl mit 2 bis 12, insbesondere mit 2 bis 7 C-Atomen, bedeuten.

[0110] Ferner bevorzugt sind Verbindungen der Formel Va und Vg, worin L F bedeutet.

[0111] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIb, IVb und Vb.

[0112] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen ca. 5 bis 50 Gew.%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.% und insbesondere 5 bis 25 Gew.% an flüssigkristallinen Tolan-Verbindungen, beispielsweise wenn die Flüssigkristallanzeigen im zweiten oder in einem höheren Transmissionsminimum betrieben werden sollen. Hierdurch kann bei geringeren Schichtdicken gearbeitet werden, wodurch die Schaltzeiten deutlich kürzer werden. Die in diesen Flüssigkristallmischungen enthaltenen Tolan-Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln IIIk, VIIo, IVp und IVq:

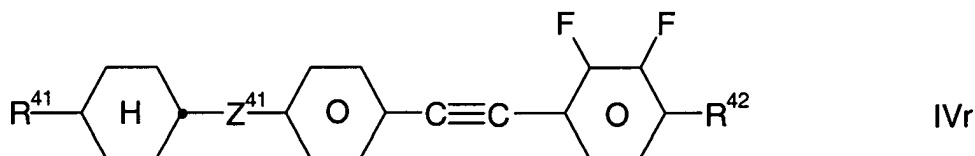
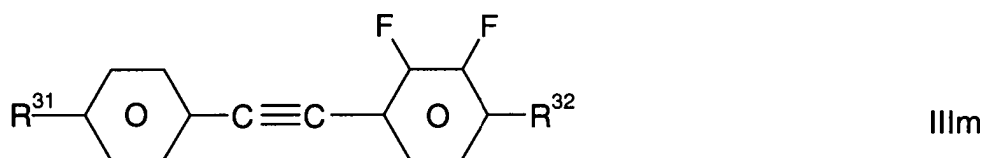


worin R^{31} , R^{32} , R^{41} , R^{42} und R^7 jeweils unabhängig voneinander die bei den Formeln III, IV bzw. VII angegebene Bedeutung besitzen, b 0 oder 1, X^7 F, Cl oder OCF_3 , Z^{41} $-CH_2CH_2-$, $-COO-$ oder eine Einfachbindung, insbesondere eine Einfachbindung und L^c bis L^h , und L^5 und L^6 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten, wobei jedoch bei keinem der drei Substituentenpaare L^c und L^d bzw. L^c und L^f bzw. L^g und L^h beide Substituenten des jeweiligen Paares gleichzeitig F bedeuten.

[0113] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen vorzugsweise ca. 5 bis 20 Gew.% einer oder mehrerer dielektrisch negativer Verbindungen ($\Delta\epsilon < -1,5$).

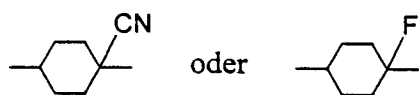
[0114] Diese Verbindungen enthalten vorzugsweise das Strukturelement 2,3-Difluor-1,4-phenylen, z. B. Verbindungen gemäß DE-OS 38 07 801, 38 07 861, 38 07 863, 38 07 864 oder 38 07 908. Besonders bevorzugt sind Tolane mit diesem Strukturelement gemäß der Internationalen Patentanmeldung PCT/DE88/00133, ins-

besondere solche der Formeln III_m und IV_r gemäß Anspruch 1



worin R^{31} , R^{32} , R^{41} und R^{42} jeweils unabhängig voneinander die bei den Formeln III und IV angegebene Bedeutung besitzen und Z^{41} $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$ oder eine Einfachbindung bedeutet.

[0115] Weitere bekannte dielektrisch negative Verbindungen sind z. B. Derivate der 2,3-Dicyanhydrochinone oder Cyclohexanderivate mit dem Strukturelement

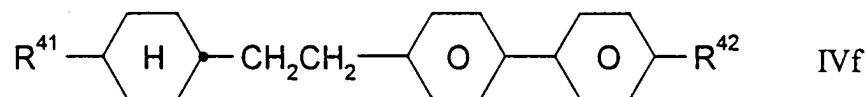
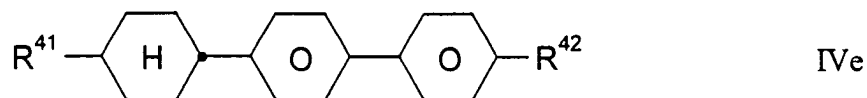
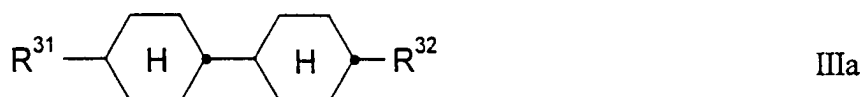


gemäß DE-OS 32 31 707 bzw. DE-OS 34 07 013.

[0116] Die einzelnen Verbindungen der Formeln III bis VII bzw. deren Unterformeln oder auch andere Verbindungen, die in den erfindungsgemäßen Anzeigen verwendet werden können, sind entweder bekannt, oder sie können analog zu den bekannten Verbindungen hergestellt werden.

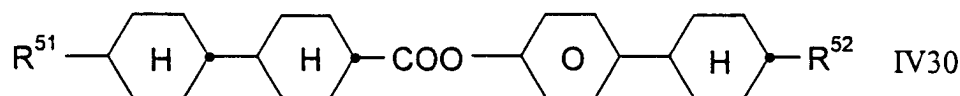
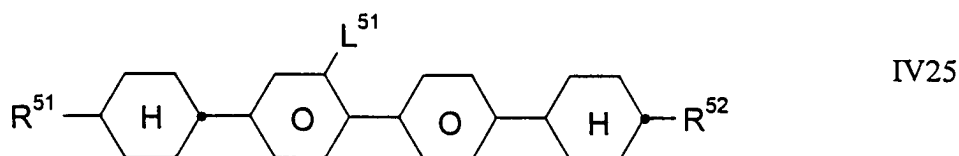
[0117] In weiteren bevorzugten Ausführungsformen enthalten die Mischungen

- eine, zwei oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel VIId, worin Y^{71} , Y^{72} und L^5 H bedeuten, den Verbindungen der Formel VIle, worin Y^{71} H bedeutet, und den Verbindungen der Formel VIIf, worin einer oder zwei der Reste Y^{71} und Y^{72} F und die anderen dieser Reste H sind. Der Rest R^7 in diesen Verbindungen besitzt die oben bei Formel VII angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl, insbesondere mit 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen. Der Gehalt an diesen Verbindungen liegt vorzugsweise bei 0 bis 60 Gew.%, insbesondere bei 10 bis 45 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung;
- eine oder mehrere, insbesondere eine, zwei, drei oder vier Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel VIIk, worin X^7 OCF_3 oder OCHF_2 ist und Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten, den Verbindungen der Formel VIle, worin Y^{71} , Y^{72} und L^5 jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten, insbesondere worin L^5 H ist und Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten und den Verbindungen der Formel VII_m, worin X^7 und Y^{71} F sind und Y^{72} H oder F bedeutet oder worin X^7 OCF_3 ist und Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten. Der Rest R^7 in diesen Verbindungen besitzt die oben bei Formel VII angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise geradkettiges Alkyl, insbesondere mit 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen oder geradkettiges Alkenyl, insbesondere Vinyl oder 1E-Alkenyl mit 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen. Die Verbindungen der Formel VIIk sind verschieden von den Verbindungen der Formel IIb. Der Gehalt an diesen Verbindungen liegt vorzugsweise bei 0 bis 30 Gew.%, insbesondere bei 5 bis 25 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung;
- eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln



worin R^{31} , R^{32} , R^{41} und R^{42} jeweils unabhängig voneinander geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12, vorzugsweise mit 1 bis 7 C-Atomen, oder geradkettiges Alkenyl mit 2 bis 12, vorzugsweise mit 2 bis 7 C-Atomen bedeuten. Die 1,4-Phenylengruppen in den oben genannten Verbindungen können auch durch Fluor substituiert sein. Der Gehalt an diesen Verbindungen liegt vorzugsweise bei 0 bis 35 Gew.%, insbesondere bei 5 bis 30 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung;

– eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der folgenden Formeln



worin R^{51} und R^{52} jeweils unabhängig voneinander geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 12, vorzugsweise mit 1 bis 7 C-Atomen bedeuten und L^{51} H oder F, vorzugsweise F, ist. Der Gehalt an diesen Verbindungen liegt vorzugsweise bei 0 bis 45 Gew.%, insbesondere bei 4 bis 30 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung;

– eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln VIIo, IIIId, IVp und IVq, insbesondere eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel IIIId, worin L^c bis L^f H bedeuten, und den Verbindungen der Formel IVp, worin L^c bis L^f H bedeuten und Z^{41} eine Einfachbindung ist. Der Gehalt an diesen Verbindungen liegt vorzugsweise bei 0 bis 25 Gew.%, insbesondere bei 1 bis 15 Gew.% bezogen auf die Gesamtmischung;

– eine oder mehrere Verbindungen, worin R^1 oder R^{21} eine trans-Alkenylgruppe oder trans-Alkenyloxygruppe ist;

– eine oder mehrere, insbesondere eine, zwei oder drei Verbindungen der Formel VIIe, worin Y^{71} H bedeutet, eine oder mehrere, insbesondere eine oder zwei Verbindungen der Formel VI, worin Y^{61} und Y^{62} F bedeuten, eine oder mehrere, insbesondere eine oder zwei Verbindungen der Formel IIIb, eine oder mehrere, insbesondere eine oder zwei Verbindungen der Formel IVb, und eine oder mehrere, insbesondere eine, zwei oder drei Verbindungen der Formel Vb. Die Alkylreste der Verbindungen der Formeln VIIe und VI, IIIb, IVb und Vb bedeuten vorzugsweise geradkettiges Alkyl, insbesondere mit 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen bzw. der Rest R^{32} der Verbindungen der Formel IIIb bedeutet vorzugsweise geradkettiges Alkoxy, insbesondere mit 2, 3, 4 oder 5 Kohlenstoffatomen.

[0118] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ermöglichen es bei Beibehaltung der nematischen Phase bis -20°C und bevorzugt bis -30°C , besonders bevorzugt bis -40°C , Klärpunkte $T_{\text{NI}} \geq 60^\circ\text{C}$, vorzugsweise $\geq 65^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt $\geq 70^\circ\text{C}$ zu erreichen. Der nematische Phasenbereich ist vorzugsweise mindestens 85 Grad und besonders bevorzugt mindestens 95 Grad breit. Vorzugsweise erstreckt sich dieser Bereich mindestens von -25°C bis $+63^\circ\text{C}$.

[0119] Die Lagerstabilität in Testzellen bei -20°C , bevorzugt bei -30°C , beträgt mehr als 500 Stunden, bevorzugt mehr als 1000 Stunden.

[0120] Gleichzeitig ermöglicht die vorliegende Erfindung dielektrische Anisotropien $\Delta\epsilon \geq 4$, vorzugsweise ≥ 5 , besonders bevorzugt ≥ 8 , insbesondere bevorzugt ≥ 10 und ganz besonders bevorzugt ≥ 12 zu realisieren. Die damit erzielten Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ sind $< 1,5$ V, vorzugsweise $\leq 1,3$ V und besonders bevorzugt $\leq 1,1$ V. Hierdurch sind die Mischungen durch kleine Operationsspannungen V_{op} gekennzeichnet.

[0121] Insbesondere in der Anführungsform mit geringer Frequenzabhängigkeit beträgt die Schwellenspannung in TN-Zellen bei $d \cdot \Delta n = 0,5 \mu\text{m}$ beträgt 1,2 V oder weniger, bevorzugt 1,15 V oder weniger und besonders bevorzugt 1,05 V oder weniger.

[0122] Die mittlere Temperaturabhängigkeit der Schwellspannung in TN-Zellen bei $d \cdot \Delta n = 0,5 \mu\text{m}$ $d[V_{(10,0,T)}/V_{(10,0,20)}]/dT$ der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen ist im Bereich von 0°C bis 40°C vorzugsweise $\leq 0,15\%/Grad$, besonders bevorzugt $\leq 0,08\%/Grad$ und insbesondere bevorzugt $\leq 0,05\%/Grad$.

[0123] Die Rotationsviskosität γ_1 der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen bei 20°C ist kleiner als 200 mPa·s, vorzugsweise ≤ 190 mPa·s, besonders bevorzugt ≤ 160 mPa·s, ganz besonders bevorzugt ≤ 145 mPa·s, bzw. ≤ 140 mPa·s und insbesondere bevorzugt ≤ 120 mPa·s. Die Fließviskosität η_{20} bei 20°C ist vorzugsweise ≤ 60 mPa·s und besonders bevorzugt ≤ 50 mPa·s.

[0124] Die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien ist klein, insbesondere bei tieferen Temperaturen. Die Frequenz des Wendepunktes von $\Delta\epsilon$ ab Funktion der Frequenz $f(\Delta\epsilon_{\max} T)$ beträgt

- bei 20°C 250 kHz oder mehr, bevorzugt 300 kHz oder mehr, besonders bevorzugt 330 kHz oder mehr und ganz besonders bevorzugt 380 kHz oder mehr
- bei 0°C 80 kHz oder mehr, bevorzugt 160 kHz oder mehr, besonders bevorzugt 200 kHz oder mehr ganz besonders bevorzugt 220 kHz oder mehr und
- bei -20°C 10 kHz oder mehr, bevorzugt 25 kHz oder mehr, besonders bevorzugt 40 kHz oder mehr, ganz besonders bevorzugt 50 kHz oder mehr.

[0125] Die Frequenz bei der sich die Frequenzabhängigkeitskurven für gegebene Temperaturen schneiden $f_x(T_1, T_2)$ beträgt für die erfindungsgemäßen Medien

- bei $T_1 = 0^\circ\text{C}$ und $T_2 = 20^\circ\text{C}$ 30 kHz oder mehr, bevorzugt 50 kHz oder mehr, besonders bevorzugt 70 kHz oder mehr und ganz besonders bevorzugt 80 kHz oder mehr
- bei $T_1 = -20^\circ\text{C}$ und $T_2 = 0^\circ\text{C}$ 4 kHz oder mehr, bevorzugt 6 kHz oder mehr, besonders bevorzugt 8 kHz oder mehr und ganz besonders bevorzugt 10 kHz oder mehr.

[0126] Das Verhältnis der Frequenzen der Wendepunkte zweier Temperaturen $f(\Delta\epsilon_{\max} T_2)/f(\Delta\epsilon_{\max} T_1)$ der erfindungsgemäßen Medien

- bei $T_1 = 0^\circ\text{C}$ und $T_2 = 20^\circ\text{C}$ 3 oder weniger, bevorzugt 2 oder weniger, besonders bevorzugt 1,7 oder weniger, ganz besonders bevorzugt 1,6 oder weniger.
- bei $T_1 = -20^\circ\text{C}$ und $T_2 = 0^\circ\text{C}$ 10 oder weniger, bevorzugt 8 oder weniger, besonders bevorzugt 6 oder weniger ganz besonders bevorzugt 5 oder weniger.

[0127] Bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen zum Betreiben von TN-Flüssigkristallanzeigen im ersten Transmissionsminimum nach Gooch und Tarry (C. H. Gooch, H. A. Tarry, Electron Lett. 10, 2–4, 1974; C. H. Gooch, H. A. Tarry, Appl. Phys., Vol. 8, 1575–1584, 1975). In diesem Fall liegen die optischen Anisotropien Δn der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen bei 20°C vorzugsweise in einem Bereich zwischen 0,08 und 0,12, besonders bevorzugt in einem Bereich zwischen 0,09 und 0,11. Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen können jedoch auch zum Betreiben von TN-Flüssigkristallanzeigen im zweiten oder in einem höheren Transmissionsminimum verwendet werden. In diesem Fall liegen die optischen Anisotropien Δn der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen bei 20°C vorzugsweise in einem Bereich zwischen 0,10 und 0,20, besonders bevorzugt zwischen 0,14 und 0,16.

[0128] Der Fachmann kann durch geeignete Wahl der einzelnen Komponenten und deren Gewichtsanteilen mit einfachen Routinemethoden die für eine vorgegebene Schichtdicke d der TN-Flüssigkristallanzeige erforderliche optische Anisotropie Δn einstellen. Ist der Wert für den optischen Wegunterschied $d \cdot \Delta n$ vorgegeben, wird der Wert für die optische Anisotropie Δn durch die Schichtdicke d bestimmt. Insbesondere bei den hohen Werten für $d \cdot \Delta n$, z. B. wenn die T-Flüssigkristallanzeige im zweiten oder in einem höheren Transmissionsminimum betrieben werden soll, ist im allgemeinen die Verwendung erfindungsgemäßer Flüssigkristallmischungen mit einem hohen Wert für die optische Anisotropie Δn bevorzugt, da dann der Wert für d relativ klein gewählt werden kann, was zu günstigeren Werten für die Schaltzeiten führt.

[0129] Es versteht sich, daß durch geeignete Wahl der Komponenten auch andere Eigenschaften der erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen als die optische Anisotropie Δn innerhalb gewisser Grenzen variiert werden können. Beispielsweise können höhere Klärpunkte $T_{N,I}$ bei niedrigeren dielektrischen Anisotropien und somit höheren Schwellspannungen $V_{(10,0,20)}$ oder niedrigere Klärpunkte bei höheren dielektrischen Anisotropien und somit niedrigeren Schwellspannungen unter Erhalt der anderen vorteilhaften Eigenschaften realisiert werden. Ebenso können auch bei entsprechend wenig erhöhten Viskositäten Mischungen mit größerem $\Delta\epsilon$ und somit geringeren Schwellen erhalten werden.

[0130] Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien enthalten bevorzugt 5 bis 25, besonders bevorzugt 6 bis 20 und insbesondere 8 bis 15 Verbindungen.

[0131] Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien in elektrooptischen Anzeigenelementen für elektrooptische Anzeigen.

[0132] Weiterhin sind elektrooptische Anzeigen, insbesondere TN- und STN-Anzeigen, die Anzeigeelemente, welche ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium enthalten, Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

[0133] Der Aufbau der erfindungsgemäßen TN- bzw. STN-Anzeige aus Polarisatoren, Elektroden Grundplatten und Elektroden mit Oberflächenbehandlung entspricht der für derartige Anzeigen üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der TN-Anzeige, insbesondere auch "high twist" und "low twist" TN sowie Abwandlungen und Modifikationen der STN-Anzeige wie OMI, EVA, D-STN und kompensierte STN (insbesondere Film-kompensierte) und ganz besonders reflektive Anzeigen.

[0134] Der Aufbau der Flüssigkristall-Anzeigeelemente aus einem oder mehreren Polarisatoren, aus Elektroden Grundplatten und aus Elektroden mit einer solchen Oberflächenbehandlung, daß die Vorzugsorientierung (Direktor) der jeweils daran angrenzenden Flüssigkristallmoleküle von der einen zur anderen Elektrode gewöhnlich um betragsmäßig 70° bis 110° gegeneinander verdreht ist, entspricht der für derartige Anzeigeelemente üblichen Bauweise. Dabei ist der Begriff der üblichen Bauweise hier weit gefaßt und umfaßt auch alle Abwandlungen und Modifikationen der TN-Flüssigkristallanzeige.

[0135] Der Oberflächentiltwinkel an den beiden Trägerplatten kann gleich oder verschieden sein. Gleiche Tiltwinkel sind bevorzugt. Bevorzugte TN-Flüssigkristallanzeigen weisen Anstellwinkel zwischen der Längsachse der Moleküle an der Oberfläche der Trägerplatten und den Trägerplatten von 0° bis 7° , vorzugsweise von $0,01^\circ$ bis 5° und insbesondere von $0,1^\circ$ bis 2° auf.

[0136] Der Verdrillungswinkel der Mischung in der TN-Flüssigkristallanzeige liegt dem Betrag nach zwischen $22,5^\circ$ und 170° , vorzugsweise zwischen 45° und 130° und insbesondere bevorzugt zwischen 60° und 115° . Außerordentlich bevorzugt liegt der Verdrillungswinkel dem Betrag nach zwischen 70° und 110° .

[0137] Ein wesentlicher Unterschied der Anzeigen zu den bisher üblichen auf der Basis der verdrillten nematischen Zelle besteht jedoch in der Wahl der Flüssigkristallparameter der Flüssigkristallschicht.

[0138] 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, die Mischungen auf andere herkömmliche Arten, z. B. durch Verwendungen von Vormischungen z. B. Homologenmischungen oder unter Verwendungen von sogenannten "Multi-Bottle" Systemen, herzustellen.

[0139] Die Dielektrika können auch weitere, dem Fachmann bekannte und in der Literatur beschriebene Zusätze enthalten. Beispielsweise können 0–15%, bevorzugt 0–10%, pleochroitische Farbstoffe und/oder chirale Dotierstoffe zugesetzt werden. Die einzelnen zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6% und bevorzugt von 0,1 bis 3% eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

[0140] Die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkristallmischungen werden in dieser Anmeldung wie in "Physical Properties of Liquid Crystals" Hrg. M. Becker, Merck KGaA, Stand Nov. 1997 bestimmt, angegeben, sofern nicht explizit anders vermerkt.

[0141] Vor- und nachstehend sind – soweit nicht anders angegeben – alle Temperaturen in Grad Celsius und alle Prozentzahlen für Zusammensetzungen in Gewichtsprozent angegeben, die Werte aller physikalischer Daten, so auch für die Schaltzeiten und Viskositäten, auf 20°C bezogen und die Schaltzeit als Mittelwert t_{ave} aus Ein- und Ausschaltzeit bei der Betriebsspannung, bei der beide Einzelwerte gleich groß werden, angegeben. Die Kapazitätsschwelle V_0 wurde bei 20°C aus dielektrischen Konstanten bestimmt.

[0142] Die Lagerstabilität wurde in jeweils 5 verklebten Testzellen ($d \cdot \Delta n = 0,5 \mu m$) bei festen Temperaturen von 0°C, -10°C, -20°C, -30°C und -40°C untersucht. Die an beiden Seiten mit zueinander mit gekreuzten Polarisatoren beklebten Zellen wurden in Abständen von 24 Stunden visuell begutachtet. Als Zeit für die stabile Lagerung bei der jeweiligen Temperatur $t_{store}(T)$ wurde die letzte Zeit notiert, bei der noch bei keiner Zelle eine Änderung beobachtet wurde.

[0143] In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Acronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Acronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt vom Acronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^1 , R^2 , L^1 und L^2 :

Code für R^1 , R^2 , L^1 , L^2	R^1	R^2	L^1	L^2
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
n^m	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
$^nO.m$	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
nCF ₃	C_nH_{2n+1}	CF ₃	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H
nOCF ₃ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	F
nOCF ₂	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	H	H
nOCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCHF ₂	F	F
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H
RVsN	$C_{r'}H_{2r'+1}-CH=CH-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
REsN	$C_rH_{2r+1}-O-C_sH_{2s}-$	CN	H	H
nAm	C_nH_{2n+1}	$COOC_mH_{2m+1}$	H	H
nOCCF ₂ .F.F	C_nH_{2n+1}	OCH_2CF_2H	F	F

[0144] Bevorzugte Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

[0145] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens jeweils eine von zwei verschiedenen Typen von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der in Tabelle B angegebenen Formeln.

[0146] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens jeweils eine von vier verschiedenen Typen von Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der in Tabelle A und B angegebenen Formeln.

[0147] Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien jeweils eine oder mehrere Verbindungen der Gruppender Verbindungen der Formeln der Tabelle A sowie eine oder mehrere Verbindungen der Gruppe der Formeln der Tabelle B.

[0148] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Medien mindestens vier, insbesondere fünf oder mehr verschiedene Typen von Verbindungen die wiederum bevorzugt aus der Gruppe der Verbindungen der Tabellen A und B ausgewählt sind.

Tabelle A

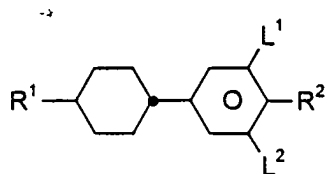
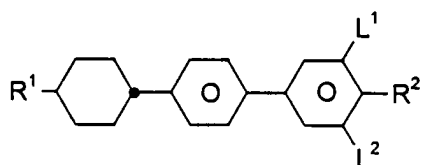
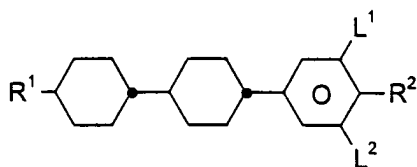
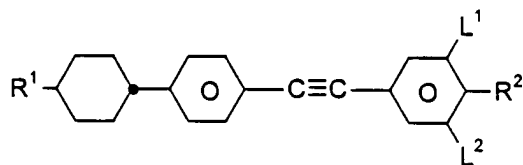
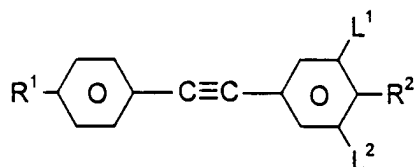
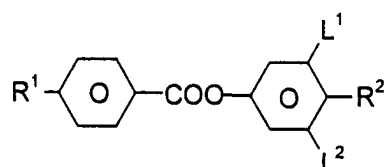
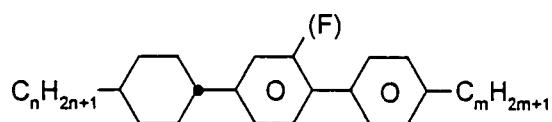
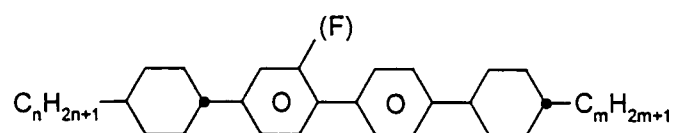
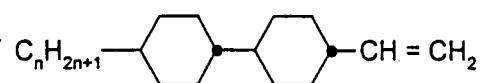
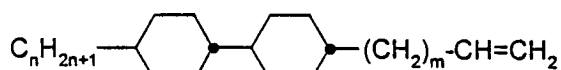
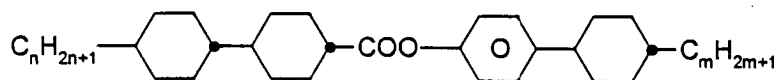
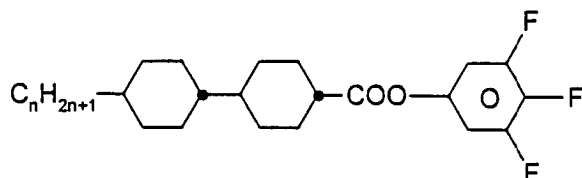
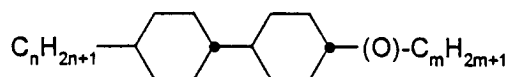
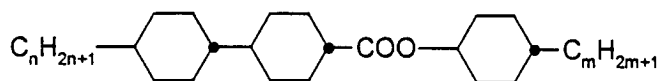
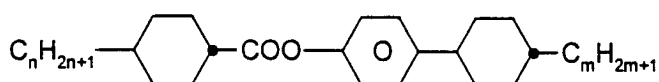
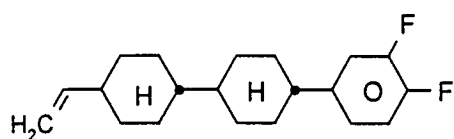
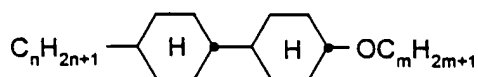
**PCH****BCH****CCP****CPTP****PTP****ME**

Tabelle B

**BCH-nm(F)****CBC-nm(F)****CC-n-V**

**CC-n-mV****CCPC-nm****CCZU-n-F****CCH-n(O)m****CH-nm****HD-nm****CCG-V-F****CCH-nOm**

[0149] Es bedeutet:

T(S-N) Phasenübergangs-Temperatur smektisch-nematisch,

T(N-I) Phasenübergangs-Temperatur nematisch-isotrop,

Klp. Klärpunkt,

Visk. Rotationsviskosität γ_1 (20°C) in mPa·s,

$\Delta\epsilon$ dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C)

Δn optische Anisotropie (589 nm, 20°C)

Steilheit $((V_{90}/V_{10}) - 1) \cdot 100\%$

V_0 Kapazitätsschwelle (20°C) in V

V_{10} Schwellspannung (= charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 10% (auch als $V_{(10,0,20)}$ abgekürzt))

V_{90} charakteristische Spannung bei einem relativen Kontrast von 90%

$$t_{\text{ave}} = \frac{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}{2} \quad (\text{mittlere Schaltzeit})$$

t_{on} Zeit vom Einschalten bis zur Erreichung von 90% des maximalen Kontrastes (inklusive der Tot- bzw. Delayzeit)

t_{off} Zeit vom Ausschalten bis zur Erreichung von 10% des maximalen Kontrastes

V_{op} Betriebsspannung in V

d Schichtdicke in μm

k_{11} elastische Konstante (splay)

k_{33} elastische Konstante (bend)

Kurze Beschreibung der Abbildungen

[0150] [Abb. 1](#) stellt die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ für das Flüssigkristallmedium A-1 des Beispiels 1 bei verschiedenen festen Temperaturen dar. Die Daten bei 20°C werden durch die Dreiecke, die Daten bei 0°C durch die Quadrate und die Daten bei -20°C durch die Rauten dargestellt.

[0151] [Abb. 2](#) stellt wie [Abb. 1](#) die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ dar, jetzt jedoch für das Flüssigkeitsmedium A2 des Beispiels 2. Die Symbole stehen für folgende Temperaturen: Quadrate für 20°C, Dreiecke für 0°C und Rauten für -20°C.

[0152] [Abb. 3](#) stellt wie [Abb. 1](#) die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ dar für das Flüssigkristallmedium U1 als Vergleichsbeispiel 1. Die Symbole stehen für die folgenden Temperaturen: Quadrate für 20°C, Rauten für 0°C und Dreiecke für -20°C.

[0153] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt, Kp. bzw. T(N, I) Klärpunkt. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm, 20°C), $\Delta\epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C) und die Viskosität (mm^2/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

[0154] C bzw. K bedeutet eine kristalline, S eine smektische, S_c eine smektische C, S_B eine smektische B, N eine nematische und I die isotrope Phase.

[0155] V_{10} bezeichnet die Spannung für 10% relativen Kontrast (Blickrichtung senkrecht zur Plattenoberfläche). Δn bezeichnet die optische Anisotropie und n_o den ordentlichen Brechungsindex jeweils bei 589 nm sofern nicht anders angegeben. $\Delta\epsilon$ bezeichnet die dielektrische Anisotropie ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{\parallel}$ die Dielektrizitätskonstante parallel zu den Moleküllängsachsen und $\epsilon_{\perp}$ die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeutet). $\Delta\epsilon$ wird bei 1 kHz und 20°C bestimmt, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. η_1 bedeutet die Rotationsviskosität, k_i bedeuten die elastischen Konstanten. Die Rotationsviskosität wurde mit einem geeichtem Meßgerät bestimmt. Der Wert für ZLI-4792 von Merck KGaA betrug bei 20°C 133 mPa·s. Die elektrooptischen Daten wurden in einer TN-Zelle im 1. Minimum (d. h. bei einem $d \cdot \Delta n$ -Wert von 0,5 μm) bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Alle physikalischen Eigenschaften beziehen sich auf 20°C und wurden bei 20°C gemessen, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. Alle Konzentrationsangaben, vorstehend sowie nachstehend, sind in Massen% angegeben, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. Die Lagerzeiten t_{store} (T) wurden bei festen Temperaturen in verschlossenen, mit gekreuzten Polarisatoren versehenen TN-Testzellen mit $d \cdot \Delta n = 0,5 \mu\text{m}$ mit CU-1511 von Du Pont, USA bestimmt. Als stabile Lagerzeit wurde die Zeit angegeben, bei der gerade noch bei keiner von fünf Testzellen mit dem Auge eine Veränderung zu bemerken war.

Vergleichsbeispiel 1

[0156] Die Flüssigkristallmischung A-1 wurde nach üblichem Verfahren hergestellt.

Tabelle 1: Flüssigkristallmischung A-1

Zusammensetzung

Verbindung	Konzentration/%
PCH-3N.F.F	10,0
PCH-5N.F.F	20,0
PCH-302	12,0
CCPC-33	6,0
CCPC-34	6,0
BCH-32	8,0
CC-5-V	10,0
CBC-33	2,0
PCH-3	11,0
CCZU-3-F	12,0
PTP-102	3,0
	100,0

Physikalische Eigenschaften

$T(N, I)$	65,0°C
$T_{\text{store}} (-30^\circ\text{C})$	> 1000 h
Δn (589 nm, 20°C)	0,1009
N_o (589 nm, 20°C)	1,4877
K_1 (20°C)	$8,5 \cdot 10^{-12}$ N
K_3/K_1 (20°C)	1,53
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C)	12,0
$\epsilon_\perp$ (1 kHz, 20°C)	5,5
γ_1 (20°C)	126 m Pas
TN ($d \cdot \Delta n = 0,50 \mu\text{m}$, $\phi = 90^\circ$)	
V_{10} (0°, 20°C)	1,03 V

[0157] Die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, insbesondere von $\Delta\epsilon$ wurden untersucht. Hierbei wurden bei den drei Temperaturen von 20°C, 0°C und –20°C die Dielektrizitätskonstanten mit Ansteuerungen von jeweils, 0,1 kHz (100 Hz) bis 1000 kHz mit einem Impedanzanalysator der Fa. Hewlett-Packard, USA, Typ HP 41 92 A LF bei einer Spannung von 0,3 V bestimmt.

[0158] Die Ergebnisse sind in der [Abb. 1](#) graphisch dargestellt. Bei einer gegebenen Temperatur bleibt $\Delta\epsilon$ mit steigender Frequenz zunächst konstant, bis bei höheren Frequenzen $\Delta\epsilon$ abzunehmen beginnt, so etwa bei 20°C (Dreiecke) etwa bei ca. 30 kHz.

[0159] Bei höheren Frequenzen nimmt die negative Steigung von $d\epsilon/df$ betragsmäßig zunächst zu, nach einem Wendepunkt (bei 20°C etwa bei 330 Hz) jedoch wieder ab. Bei noch höheren Frequenzen durchläuft $\Delta\epsilon$ einen minimalen Wert, in der Regel mit negativem Vorzeichen, vergleiche die Werte für $T = -70^\circ\text{C}$ (Rauten) wo das Minimum etwa bei 330 kHz liegt. Mit sinkender Temperatur steigt einerseits, bei kleinen Frequenzen das $\Delta\epsilon$.

[0160] Mit sinkender Temperatur steigt einerseits, bei kleinen Frequenzen, das $\Delta\epsilon$. So z. B. bei 1 kHz von 20°C über 0°C bis –20°C von 12,7 über 15,4 zu 18,2.

[0161] Andererseits beginnt der Abfall der $\Delta\epsilon$ aber bei tieferen Temperaturen bereits bei niedrigeren Frequen-

zen. Dadurch überschneiden sich die Kurven für die unterschiedlichen Temperaturen. So schneidet z. B. die Kurve für 0°C (Quadrat) die Kurve für –20°C (Rauten) bei einer Frequenz von 10 kHz.

[0162] Die charakteristischen Frequenz- und $\Delta\epsilon$ -Werte sind in den Tabellen 1 bzw. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1: Charakteristische Frequenzen der Medien

Medium	A1	A2	V1
$F_x(0^\circ\text{Cm } 20^\circ\text{C})/\text{Hz}$	80	80	27
$F_x(-20^\circ\text{C}, 0^\circ\text{C})/\text{Hz}$	10	11	2,1
$F(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 20^\circ\text{C})$	330	390	220
$F(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 0^\circ\text{C})$	230	250	61
$F(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, -20^\circ\text{C})$	50	52	5,3

Tabelle 2: Charakteristische dielektrische Anisotropen der Medien

Medium	A-1	A-2	V-1
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C)	12,7	12,2	14,7
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 0°C)	15,4	14,8	18,1
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, –20°C)	18,2	17,4	20,7
$\Delta\epsilon$ (10 kHz, 20°C)	12,6	12,2	14,6
$\Delta\epsilon$ (10 kHz, 0°C)	15,3	14,6	17,4
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, –20°C)	15,3	15,0	3,4
$\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 20^\circ\text{C})$	5,1	5,2	6,2
$\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, 0^\circ\text{C})$	5,4	5,5	7,6
$\Delta\epsilon(\Delta\epsilon'_{\text{max}}, -20^\circ\text{C})$	6,4	7,2	10,4

Beispiel 2

[0163] Die Flüssigkristallmischung A-2 wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Tabelle 2: Flüssigkristallmischung A-2

Zusammensetzung

Verbindung	Konzentration/%
PCH-3N.F.F	10,0
PCH-5N.F.F	20,0
CCPC-33	6,0
CCPC-34	6,0
BCH-32	10,0
CC-5-V	21,0
PCH-3	10,0
CCZU-3-F	12,0
PTP-102	5,0
	100,0

Physikalische Eigenschaften

T (N, I)	70.5°C
T _{store} (-30°C)	> 1000 h
Δn (589 nm, 20°C)	0,1015
N _o (589 nm, 20°C)	1,4860
$\Delta \epsilon$ (1 kHz, 20°C)	11,8
$\epsilon_{\perp}$ (1 kHz, 20°C)	5,2
K ₁ (20°C)	$8,6 \cdot 10^{-12}$ N
K ₃ /K ₁ (20°C)	1,71
γ_1 (20°C)	118
TN (d· Δn = 0,50 μ m, ϕ = 90°)	
V ₁₀ (0°, 20°C)	1,13 V

[0164] Wie bei Beispiel 1 wurde die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstanten, insbesondere von $\Delta \epsilon$ bei den Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in [Abb. 2](#) dargestellt. Die charakteristischen Werte in Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

[0165] Im Vergleich zur Mischung A-1 des Beispiels 1 fällt auf, daß bei der Mischung A-2 die Absenkung des $\Delta \epsilon$ mit steigender Frequenz bei allen Temperaturen zu höheren Frequenzen verschoben ist.

[0166] Dies fällt beim direkten Vergleich von [Abb. 2](#) mit [Abb. 1](#) auf. Drückt sich entsprechend in den charakteristischen Frequenzen aus. Bei der Mischung A-2 sind nicht nur alle für den Abfall des $\Delta \epsilon$ charakteristischen Werte bei den jeweiligen Temperaturen im Vergleich zur Mischung A-1 zu höheren Frequenzen verschoben, vielmehr ist die Verschiebung insbesondere bei den niedrigen Temperaturen stärker ausgeprägt als bei den höheren. Dadurch rücken bei A-2 die Kurven für alle Temperaturen näher zusammen als bei A-1.

[0167] Die Frequenzabhängigkeit wird also bei den verschiedenen Temperaturen ähnlicher.

Vergleichsbeispiel 3

[0168] Die Flüssigkristallmischung V-1 der in unten stehender Tabelle angegebenen Zusammensetzung wurde hergestellt.

Tabelle 3: Flüssigkristallmischung V-1

Zusammensetzung

Verbindung	Konzentration/%
ME2N.F	3,0
ME3N.F	3,0
ME4N.F	5,0
ME5N.F	11,0
ME7N.F	11,0
ME10.5	6,0
PCH-301	10,0
PCH-302	3,0
CCH-301	8,0
CCH-303	11,0
CCPC-33	3,0
HD-34	7,0
HD-35	7,0
CH-33	3,0
CH-35	3,0
CH-43	3,0
CH-45	3,0
	100.0

Physikalische Eigenschaften

$T(N, 1)$	69°C
$T_{\text{store}} (-30^\circ\text{C})$	> 1000 h
Δn (589 nm, 20°C)	0,1017
N_o (589 nm, 20°C)	1,4876
$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C)	15,3
$\epsilon_{\perp}$ (1 kHz, 20°C)	6,1
K_1 (20°C)	$9,2 \cdot 10^{-12}$ N
K_3/K_1 (20°C)	1,42
γ_1 (20°C)	184
TN ($d \cdot \Delta n = 0,50 \mu\text{m}$, $\phi = 90^\circ$)	
V_{10} (0°, 20°C)	1,05 V

[0169] Wie bei Beispiel 1 wurde die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ bei drei Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse sind in [Abb. 3](#) dargestellt und in Tabellen 1 und 2 aufgenommen.

[0170] Bei der Mischung V-1 beginnt bei –20% $\Delta\epsilon$ bereits bei ca. 0,1 kHz (200 Hz) von konstanten Wert abzuweichen.

[0171] Verglichen sowohl mit A-1 und A-2 ist die Temperaturabhängigkeit des $\Delta\epsilon$ bei V-1 deutlich stärker ausgeprägt. Bei allen Temperaturen ist die Frequenzabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ bei V1 stärker als bei A-1 und A-2, d. h. $\Delta\epsilon$ beginnt bei V-1 jeweils bei tieferen Frequenzen abzufallen. Außerdem sind die Unterschiede zu A-1 und A-2 bei tieferen Temperaturen stärker ausgeprägt.

Beispiel 4

[0172] Die Flüssigkristallmischung A-3 wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, hergestellt.

Tabelle 4: Flüssigkristallmischung A-3

Zusammensetzung und Eigenschaften

PCH-3	10.0%	Klärpunkt [°C]:	+65,5
PCH-3N.F.F	10.0%	$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C):	+12,4
PCH-5N.F.F	20.0%	Δn (589 nm, 20°C):	+0,0981
CCG-V-F	14.0%	γ_1 [mPa·s]	140
CCZU-3-F	10.0%	K_{11} (20°C)	$7,3 \cdot 10^{-12}$ N
PCH-302	14.0%	K_{33} (20°C)	$14,7 \cdot 10^{-12}$ N
BCH-32	10.0%	K_{33}/K_{11} (20°C)	2,01
CCPC-33	6.0%	TN 90°	
CCPC-34	6.0%	$d \cdot \Delta n$ [μm]:	0,50
		V_0 [V]:	0,81
		$V_{(10,0,20)}$ [V]:	1,04

Vergleichsbeispiel 2

[0173] Die Flüssigkristallmischung V-2 der in unten stehender Tabelle angegebenen Zusammensetzung wurde hergestellt.

Tabelle 5: Flüssigkristallmischung V-2

Zusammensetzung und Eigenschaften

ME2N.F	3.0%	Klärpunkt [°C]:	+69
ME3N.F	3.0%	$\Delta\epsilon$ (1 kHz, 20°C):	+15,3
ME4N.F	5.0%	Δn (589 nm, 20°C):	+0,1017
ME5N.F	11.0%	γ_1 [mPa·s]	184
ME7N.F	11.0%	K_{11} (20°C)	$9,2 \cdot 10^{-12}$ N
ME10.5	6.0%	K_{33} (20°C)	$13,0 \cdot 10^{-12}$ N
PCH-301	10.0%	K_{33}/K_{11} (20°C)	1,42
PCH-302	3.0%	TN 90°	
CCH-301	8.0%	$d \cdot \Delta n$ [μm]:	0,50
CCH-303	11.0%	V_0 [V]:	0,86
CCPC-33	3.0%	$V_{(10,0,20)}$ [V]:	1,05
HD-34	7.0%		
HD-35	7.0%		
CH-33	3.0%		
CH-35	3.0%		
CH-43	3.0%		
CH-45	3.0%		

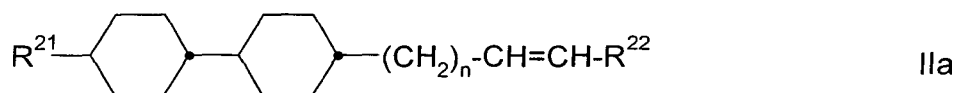
Patentansprüche

1. Flüssigkristallines Medium mit positiver dielektrischer Anisotropie, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel Ia

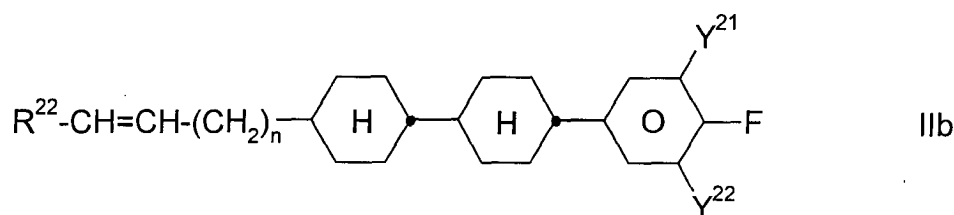


enthält, bei denen

R^1 Alkyl mit 1-12 oder Alkenyl mit 2-12 C-Atomen, und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa



und eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIb



worin

R^{21} Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen F, Cl, OCF_3 oder OCF_2H ,

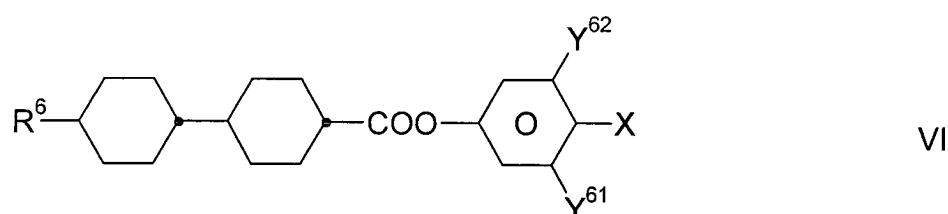
R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen,

Y^{21} und Y^{22} jeweils unabhängig voneinander, H oder F,

n 0 bis 5 und

bedeutet,

eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI



worin

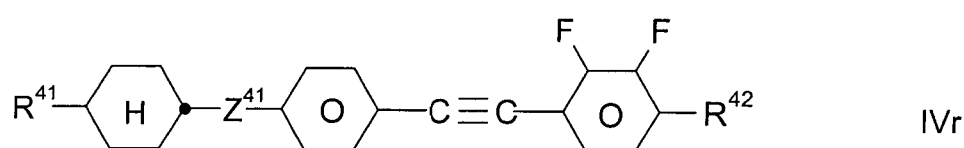
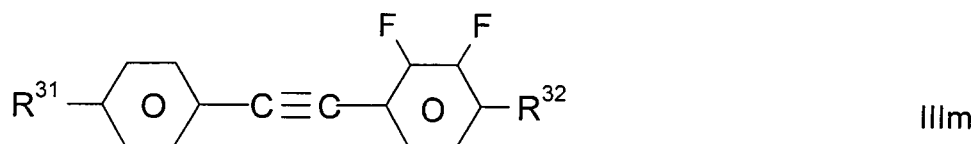
R^6 Alkyl mit 1 bis 7 C-Atomen,

X F, Cl oder OCF_3 , und

Y^{61} und Y^{62} unabhängig voneinander H oder F,

bedeuten,

und eine oder mehrere Verbindungen der Formeln III m und IV r



worin

R^{31} und R^{41} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



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

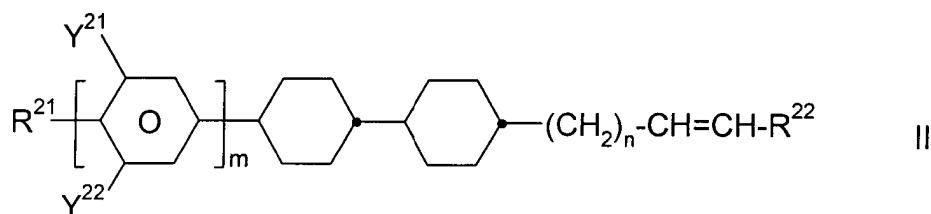
R^{32} und R^{42} jeweils unabhängig voneinander einen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen,

Z^{41} -CO-O-, - CH_2 - CH_2 - oder eine Einfachbindung

bedeuten,

enthält.

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



worin

R^{21} Alkyl mit 1 bis 7 oder Alkenyl mit 2 bis 7 C-Atomen F, Cl, OCF_3 oder OCF_2H ,

R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen, besonders bevorzugt H,

Y^{21} und Y^{22} jeweils unabhängig voneinander, H oder F

n 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 3 und

m 0 oder 1

bedeutet,

enthält.

3. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel II enthält, bei denen

R^{21} Alkyl mit 1-7 oder Alkenyl mit 2-7 C-Atomen,

R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und

n 0

bedeutet.

4. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere Verbindungen der Formel IIa und/oder IIb enthält, bei denen

R^{21} Alkyl mit 1-7 oder Alkenyl mit 2-7 C-Atomen,

R^{22} H oder Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen und

n 0

bedeutet.

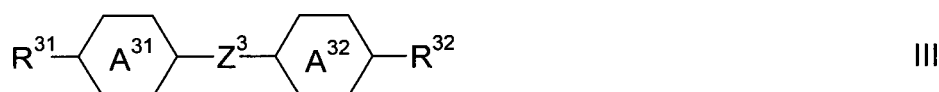
5. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es zwei oder mehr Verbindungen der Formel Ia enthält.

6. Flüssigkristallines Medium nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehr Verbindungen der Formel 1a enthält, bei denen

R^1 Alkenyl mit 3 bis 5 C-Atomen und

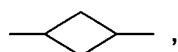
bedeutet.

7. Flüssigkristallines Medium auch mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehr Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln III bis V und VII:



worin

R^{31} und R^{32} jeweils unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten, einen einfach durch CN oder CF_3 oder einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-,



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

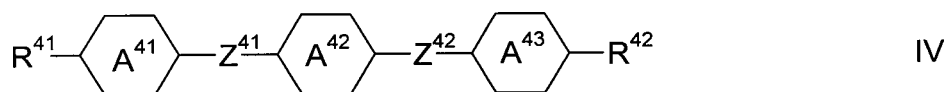
A^{31} und A^{32} jeweils unabhängig voneinander einen

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

(b) 1,4-Phenylene, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

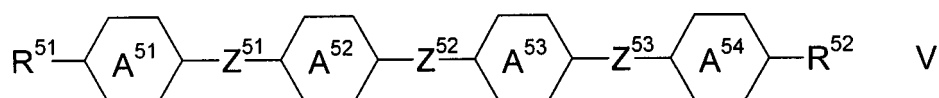
(c) Rest aus der Gruppe 1,4-Cyclohexenylen, 1,4-Bicyclo-(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

wobei die Reste (a) und (b) durch ein oder zwei Fluor substituiert sein können, und Z^3 -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C- oder eine Einfachbindung, oder auch -(CH₂)₄- oder -CH=CH-CH₂CH₂- bedeuten,



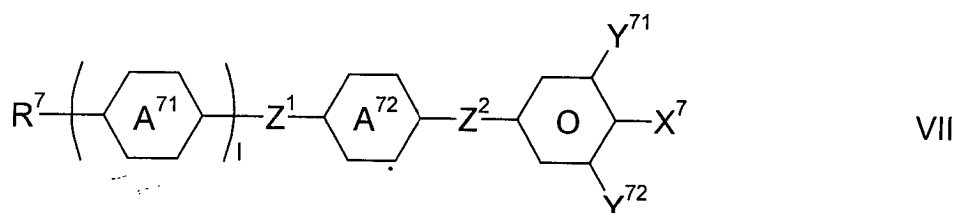
worin

R^{41} , R^{42} , A^{41} , A^{42} , A^{43} , Z^{41} und Z^{42} jeweils unabhängig voneinander die Bedeutung haben, die für die jeweiligen entsprechenden Gruppen R^{31} , R^{32} , A^{31} , A^{32} bzw. Z^3 angegeben sind,



worin

R^{51} , R^{52} , A^{51} , A^{52} , A^{53} , A^{54} , Z^{51} , Z^{52} und Z^{53} jeweils unabhängig voneinander die für R^{31} , R^{32} , A^{31} , A^{32} bzw. Z^3 angegebenen Bedeutungen haben,



worin

R^7 eine Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12 C-Atomen oder eine Alkenyl- oder Alkenyloxygruppe mit 2 bis 12 C-Atomen,

X^7 CN, F, Cl, -CF₃, -CF₂Cl, -CFHCl, -CF₂H, -OCF₃, -OCF₂Cl, -OCFHCl oder -OCHF₂,

I 0 oder 1 und

Y^{71} und Y^{72} jeweils unabhängig voneinander H oder F bedeuten sowie

A^{71} , A^{72} , Z^{71} und Z^{72} jeweils unabhängig voneinander die für A^{31} , A^{32} , und Z^3 angegebene Bedeutung besitzen, wobei die Verbindungen der Formel VII von denen der Formel VI verschieden sind.

8. Verwendung von flüssigkristallinen Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 in elektrooptischen Anzeigen oder in elektrooptischen Anzeigeelementen.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

