



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 09 K
G 02 F

3/34
1/13

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(12) **PATENTSCHRIFT** A5

(11)

639 130

(21) Gesuchsnummer: 12837/78

(22) Anmeldungsdatum: 18.12.1978

(30) Priorität(en): 16.12.1977 JP 52-150513

(24) Patent erteilt: 31.10.1983

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 31.10.1983

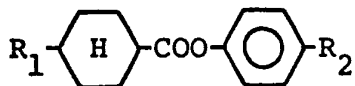
(73) Inhaber:
Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokyo (JP)
Hitachi, Ltd., Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

(72) Erfinder:
Kazuhisa Toriyama, Mobara-shi/Chiba-ken (JP)
Tamihito Nakagomi, Mobara-shi/Chiba-ken (JP)
Hisato Sato, Kita-ku/Tokyo (JP)
Yutaka Fujita, Yokohama-shi/Kanagawa-ken (JP)
Katsuhiko Morita, Urawa-shi/Saitama-ken (JP)
Yoshi Arai, Oyama-shi/Tochigi-ken (JP)

(74) Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

(54) **Nematisches Flüssigkristallgemisch für Anzeigegeräte.**

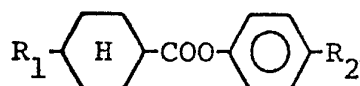
(57) Das Gemisch enthält mindestens eine Verbindung der nebenstehenden Formel



worin R_1 für $n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1}$ und R_2 für $n\text{-C}_q\text{H}_{2q+1}$ stehen und m und q je eine ganze Zahl von 1 - 10 bedeuten, und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von nematischen Flüssigkristallverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie. Als weitere Komponente enthält das Gemisch gegebenenfalls zusätzlich mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von nematischen Flüssigkristallverbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie. Das Flüssigkristallgemisch ist farblos, chemisch stabil und zeigt bei Multiplex-Ansteuerung überlegene Eigenschaften, wodurch das Gemisch für die Verwendung in Anzeigegeräten bestimmt ist.

PATENTANSPRÜCHE

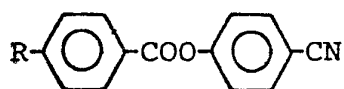
1. Nematisches Flüssigkristallgemisch für Anzeigeräte, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens eine Verbindung der Formel



worin R_1 für $n-C_mH_{2m+1}$ und R_2 für $n-C_qH_{2q+1}-O$ stehen und m und q je eine ganze Zahl von 1–10 bedeuten, und mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von nematischen Flüssigkristallverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie enthält.

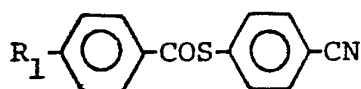
2. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem mindestens eine Verbindung aus der Gruppe von nematischen Flüssigkristallverbindungen mit negativer dielektrischer Anisotropie enthält.

3. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



worin R für R_1 oder $n-C_mH_{2m+1}-O$ steht, enthält.

4. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



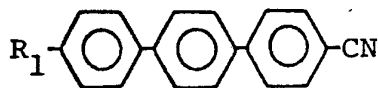
enthält.

5. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



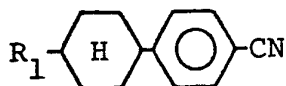
worin R für R_1 , $n-C_mH_{2m+1}-O$ oder $n-C_mH_{2m+1}-C(=O)-O$ steht, enthält.

6. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



enthält.

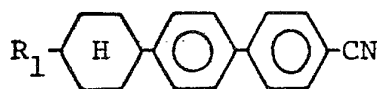
7. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



2

enthält.

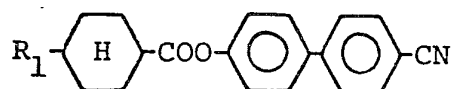
8. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



10

worin m eine ganze Zahl von 1–8 bedeutet, enthält.

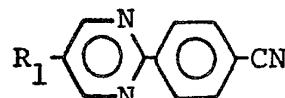
9. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



20

enthält.

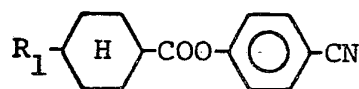
10. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



30

enthält.

11. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit positiver dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



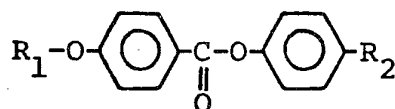
40

enthält.

12. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie ein Gemisch von mindestens zwei der in den Ansprüchen 3–11 definierten Verbindungen enthält.

13. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil der einen oder mehreren nematischen Flüssigkristallverbindung(en) mit positiver dielektrischer Anisotropie insgesamt 2–50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches, beträgt.

14. Nematisches Flüssigkristallgemisch nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als nematische Flüssigkristallverbindung mit negativer dielektrischer Anisotropie eine Verbindung der Formel



60

enthält.

65

Die Erfindung betrifft ein nematisches Flüssigkristallgemisch für Anzeigeräte. Derartige Gemische eignen sich zur Verwendung in durch Feldeffekt betriebene Flüssigkristallan-

zeigeräte, insbesondere in solchen Anzeigeräten, die in der Multiplextechnik betrieben werden.

Es sind viele Flüssigkeitsanzeigeräte bekannt, bei denen z.B. verdrehte nematisch flüssige Kristalle zwischen zwei durchsichtigen Substraten aus Glas angeordnet sind.

Es ist Aufgabe der Erfindung ein farbloses Flüssigkristallgemisch zu schaffen, das eine ausgezeichnete chemische Stabilität aufweist und mit dem sich Flüssigkristallanzeigeräte herstellen lassen, die sich insbesondere für den Multiplexbetrieb eignen.

Das erfindungsgemäße Flüssigkristallgemisch ist durch das Kennzeichen des Anspruchs 1 gekennzeichnet.

Die Erfindung ist nachstehend mit Bezugnahme auf die Zeichnungen beispielsweise näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung,

Fig. 2 einen Ausschnitt aus der Fig. 1, aus dem der ausgerichtete Zustand der Flüssigkristallmoleküle dargestellt ist, in einem grösseren Massstab gezeichnet,

Fig. 3 die graphische Darstellung von Steuerspannungen zum Multiplexbetrieb einer Flüssigkristallanzeigevorrichtung, betrieben durch optimale Amplitudenwahl (1/3 Vorspannung, 1/3 Betriebsspannung),

Fig. 4 die schematische Darstellung eines Betrachtungswinkels,

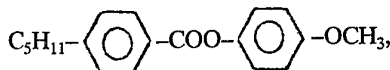
Fig. 5 die schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Messen der elektrooptischen Eigenschaften,

Fig. 6 die graphische Darstellung der Steuerspannung bei einem Drittel Vorspannung und einem Drittel Betriebsspannung,

Fig. 7 die graphische Darstellung der Steuerspannung bei einem Zweitel Vorspannung und einem Zweitel Betriebsspannung,

Fig. 8 die graphische Darstellung der Leuchtdichte in Abhängigkeit der Betriebsspannung,

Fig. 9 die graphische Darstellung der Beziehung zwischen der Menge an Np-Typ Substanz



die eine Mischung einer Np-Typ Substanz (Schiff'sche Base) und einer Np-Typ Substanz und der Flüssigkristallphase der resultierenden Mischung,

Fig. 10 eine graphische Darstellung der Beziehung zwischen dem Anteil einer Np-Typ Substanz in einer Mischung mit einer Nn-Typ Substanz und der Schwellenspannung der Mischung und

Fig. 11 bis 14 graphische Darstellungen der elektrooptischen Eigenschaften von erfindungsgemässen Flüssigkristallgemischen, die eine Np-Typ Substanz und eine Nn-Typ Substanz enthalten.

Es sind verschiedene mit dem Feldeffekt betriebene Flüssigkristallanzeigevorrichtungen bekannt. Ein typisches Beispiel einer verdrehten nematisch Flüssigkristallanzeigevorrichtung (TN-Typ) ist in der Fig. 1 dargestellt und umfasst ein erstes Substrat 1 und ein zweites Substrat 2 die beide aus transparentem Glas hergestellt und im wesentlichen parallel zueinander in einem vorbestimmten Abstand von beispielsweise 5 bis 15 Mikrometer, angeordnet sind. Die Randbereiche der Substrate sind mit einem Dichtungsmaterial 3 aus geschmolzenem Glas oder einem organischen Klebemittel hermetisch verschlossen. Im geschlossenen Innenraum ist ein nematischer Flüssigkristall 4 angeordnet. Der vorbestimmte Abstand zwischen den Substraten 1 und 2 kann durch Abstandhalter 5 aus Fiberglas oder Glaspulver erhalten werden. Falls erwünscht, kann auch das Dichtungsmaterial 3 als Abstandhalter dienen, so dass auf die besonderen Abstandhalter 5 verzichtet werden kann.

An der inneren Oberfläche der beiden Substrate 1 und 2 ist je eine Elektrode 6 in einem vorbestimmten Muster angeordnet. Die Innenflächen der Substrate 1 und 2, die in Berührung mit dem Flüssigkristall stehen, bilden eine die Ausrichtung steuernde Oberfläche 7 bzw. 8. Diese Oberflächen dienen zum Ausrichten der Flüssigkristallmoleküle in der Nachbarschaft dieser Oberflächen in der gewünschten Richtung. Die die Ausrichtung steuernden Oberflächen 7 und 8 können beispielsweise durch Auftragen von SiO im Vakuum auf die mit der Elektrode 6 versehene Oberfläche des Substrates 7 bzw. 8 in einer schräg zur Substratoberfläche gerichteten Richtung geformt werden. Auf diese Weise wird ein schräg zur Substratoberfläche aufgetragener SiO-Film erhalten. Die ausrichtende Oberfläche 7 bzw. 8 kann auch dadurch erhalten werden, indem ein Film aus einem organischen Polymer oder einem anorganischen Material auf die mit der Elektrode 6 versehene Oberfläche des Substrates aufgebracht wird und durch Bürsten der Oberfläche des aufgetragenen dünnen Filmes in einer bestimmten Richtung mit einem Wattebausch.

Nach der Wahl der ersten festgelegten Richtung für die die Flüssigkristalle ausrichtende Oberfläche 7 des ersten Substrates 1 und die zweite festgelegte Richtung für die die Flüssigkristalle ausrichtende Oberfläche 8 des zweiten Substrates 2 und dem Ausrichten dieser beiden Richtungen in zwei verschiedenen Richtungen werden die Moleküle der nematisch flüssigen Kristalle 4 zwischen den Substraten 1 und 2 angeordnet, wobei die Moleküle so ausgerichtet werden, dass sie von der ersten Richtung zur zweiten Richtung verdreht sind. Der Verdrehungswinkel der Flüssigkristallmoleküle, welcher Winkel durch die beiden oben genannten Richtungen gegeben ist, kann frei gewählt werden, beträgt aber im allgemeinen etwa 90°, wie dies in der Fig. 2 dargestellt ist.

Ein erster Polarisator 9 und ein zweiter Polarisator 10 sind auf der Aussenfläche des ersten und zweiten Substrates 1 bzw. 2 angeordnet. Der durch die Polarisationsachsen der beiden Polarisatoren 9 und 10 gebildete Winkel ist gewöhnlich gleich gross wie der Verdrehungswinkel der Flüssigkristallmoleküle oder null, d.h. die Polarisationsachsen verlaufen parallel zueinander. Gewöhnlich sind die Polarisatoren so angeordnet, dass die Richtung der Ausrichtung der Flüssigkristalle parallel oder senkrecht zu den Polarisationsachsen der Polarisatoren stehen.

Eine solche Anzeigevorrichtung ergibt eine normale Anzeige, wenn sie von derjenigen Seite des ersten Substrates 1 betrachtet wird. Eine solche Anzeigevorrichtung wird meistens als reflektierende Anzeigevorrichtung benützt, indem auf der Rückseite des zweiten Polarisators 10 ein Reflektor 11 angebracht wird, oder als Nachtanzeigevorrichtung verwendet wird, indem ein lichtleitendes Material, z.B. eine Acrylharz- oder Glasplatte mit der erforderlichen Dicke zwischen dem zweiten Polarisator 10 und dem Reflektor 11 angeordnet und eine Lichtquelle zum Beleuchten einer der Stirnflächen der genannten Platte vorgesehen wird.

Nachstehend wird der theoretische Anzeigevorgang einer verdrehten Flüssigkristallanzeigevorrichtung mit einem Verdrehungswinkel von 90° und einem Winkel von 90° zwischen den sich kreuzenden Polarisationsachsen beschrieben.

Wenn kein elektrisches Feld auf den Flüssigkristall einwirkt, so wird das auf den ersten Polarisator 9 einfallende Licht längs der Polarisationsachse des Polarisators 9 beim Hindurchtreten polarisiert. Dieses polarisierte Licht fällt dann in die Schicht aus dem Flüssigkristall 4 ein. Da die Flüssigkristallmoleküle um einen Winkel von 90° innerhalb der Flüssigkristallschicht verdreht sind, wird die Polarisationsachse des oben genannten polarisierten Lichtes beim Hindurchtreten durch den Flüssigkristall um 90° gedreht und dieses Licht gelangt durch den zweiten Polarisator 10. Dieses Licht wird dann durch den Reflektor 11 reflektiert und tritt durch den zweiten Polarisator 10, den Flüssigkristall 4 und

den ersten Polarisator 9 wieder aus der Anzeigevorrichtung aus. Dementsprechend kann ein Beobachter das polarisierte Licht, das in die Anzeigevorrichtung eingetreten ist und durch den Reflektor reflektiert wird, erkennen.

Wenn in einer solchen Anzeigevorrichtung eine bestimmte Spannung an eine ausgewählte Elektrode 6 zum Erzeugen eines elektrischen Feldes in einem vorbestimmten Bereich des Flüssigkristalles angelegt wird, werden die Flüssigkristallmoleküle in diesem Bereich längs der Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet. Das Resultat davon ist, dass die Rotationsfähigkeit der Polarisationssebene in diesem Bereich verloren gegangen ist und dass deshalb die Polarisationssebene nicht gedreht wird. Deshalb wird das durch den ersten Polarisator 9 polarisierte Licht durch den zweiten Polarisator 10 nicht hindurchgelassen. Dieser Bereich erscheint daher für den Betrachter als dunkler Bereich. Die gewünschte Anzeige kann deshalb dadurch erreicht werden, indem eine Spannung an eine ausgewählte Elektrode angelegt wird.

Ein Flüssigkristallgemisch, das in derartigen FEM-Flüssigkristallanzeigevorrichtungen (FEM = Feldeffektbetrieb) verwendet werden, sollten die folgenden Eigenschaften aufweisen.

1) Es soll eine gute Anpassungsfähigkeit an die Ausrichtoberfläche der Substrate aufweisen.

2) Es sollte über einen grossen Temperaturbereich betriebsfähig sein.

3) Es sollte ein gutes Ansprechvermögen über einen grossen Temperaturbereich, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, aufweisen.

Mit Bezug auf die erste Bedingung ist es sehr wesentlich, dass durch die Konstruktion der Anzeigevorrichtung die Flüssigkristallmoleküle so gesteuert werden, dass sie in einer zur Innenfläche des oberen Substrates und zur inneren Oberfläche des unteren Substrates parallel ausgerichtet werden. Dieses Ausrichten wird durch das schräg Aufdampfen eines SiO-Filmes oder durch eine Abreibbehandlung erreicht.

Die zweite Bedingung wird dadurch erfüllt, dass die Flüssigkristallmischung bei einer Temperatur von wenigstens etwa 25 °C Flüssigkristallin ist. In der Praxis werden Flüssigkristalle benötigt, die in einem Temperaturbereich von minus 10 °C bis plus 60 °C Flüssigkristallin sind.

Die Übergangstemperatur, d.h. jene Temperatur bei welcher der Kristall vom festen in den flüssigen Zustand übergeht, kann auf die nachstehend beschriebene Art bestimmt werden. Eine flüssigkristalline Substanz oder eine Mischung von mehreren flüssigkristallinen Substanzen zeigen ein sogenanntes Superkühlungsflüssigkristallinen Substanzen zeigen ein sogenanntes Superkühlungsphänomen. Die Substanz wird auf eine genügend tiefe Temperatur, beispielsweise minus 40 °C, abgekühlt um diese Substanz zu kristallisieren. Danach wird ihre Übergangstemperatur während dem Temperaturanstieg mittels einem Schmelzpunktmessinstrument gemessen und als die Übergangstemperatur definiert, bei welcher der Kristall vom festen in den flüssigen Zustand übergeht. Die zweitgenannte Bedingung ist die wichtigste, nicht nur für den statischen Betrieb, sondern auch für den Multiplexbetrieb. In jüngster Zeit basieren die multiplexbetriebenen Vorrichtungen auf der selektiven Multiplextechnik mit optimalisierten Amplituden, insbesondere bei jenen Vorrichtungen, die viele Informationen anzeigen, beispielsweise elektronische Taschenrechner oder Matrixanzeigevorrichtungen. Die elektronischen Taschenrechner werden mit einer niedrigen Spannung betrieben. Die Speisespannung beträgt beispielsweise 4,5 Volt, welche durch die Hintereinanderschaltung von drei 1,5 V-Zellen oder 3 Volt, die durch Hintereinanderschaltung von zwei 1,5 V-Zellen erreicht wird. Diese niedere Speisespannung kann ohne weiteres durch das Hintereinanderschalten von einzelnen Zellen erreicht werden und es werden

keine Spannungsumformerstromkreise benötigt. Wenn C-MOS-integrierte Stromkreise verwendet werden, so kann die Vorrichtung mit einem Batteriesatz während 500 bis 2000 Stunden betrieben werden.

Wenn eine derartige multiplexbetriebene Vorrichtung verwendet wird, so ist eine Einschränkung zu beachten, die während dem statischen Betrieb nicht auftritt. In einer multiplexbetriebenen Anzeigevorrichtung soll ein Nebensprechen zwischen halbgewählten oder nicht gewählten Bildelementen vermieden werden. Dies wird meistens durch selektives multiplexen mittels optimalisierten Amplituden erreicht. Der Betriebsbereich wird durch Anlegen von ausgleichenden Nebensprechspannungen und durch Vergrössern der Differenz zwischen der noch nicht wählenden oder nur halb wählenden Spannung und der auswählenden Spannung erweitert. Dieses Verfahren ist nachstehend mit Bezug auf ein Beispiel, in welchem eine ausgleichende Nebensprechspannung von einem Drittel der Auswahlspannung und einer alternierenden Wellenform für den Betrieb benützt wird.

Die zum Betrieb benützte Wellenform dieser Vorrichtung ist in der Fig. 3 dargestellt. In einem ausgewählten Zustand eines Bereiches wird eine Spannung von $\pm V_o$ an den Flüssigkristall und in den halb ausgewählten oder nicht ausgewählten Zustand eine Spannung von $\pm \frac{1}{3} V_o$ an den Flüssigkristall angelegt. In diesem Zeitpunkt ist der quadratische Mittelwert v_{q1} der an einen ausgewählten Bereich des Flüssigkristalls angelegten Spannung durch die folgende Gleichung gegeben.

$$v_{q1} = \sqrt{\frac{1}{N} \left\{ V_o^2 + (N-1) \frac{1}{9} V_o^2 \right\}} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{3} V_o \sqrt{1 + \frac{8}{N}}$$

wobei N die Anzahl der Betriebsarten ist.

Andererseits ist der quadratische Mittelwert v_{q2} der an nicht ausgewählte Bereiche des Flüssigkristalls angelegte Spannung durch die folgende Gleichung gegeben

$$v_{q2} = \frac{1}{3} V_o \quad (2)$$

Um den Anzeigebereich in den ausgewählten Zustand zu verbringen ist es notwendig, dass der quadratische Mittelwert $v_{q1} \geq V_s$ ist, wobei V_s die Schwellenspannung des Flüssigkristalles ist. Andererseits um das Auftreten von Nebensprechen an nicht ausgewählten Stellen zu erwirken, muss der quadratische Mittelwert $v_{q2} \leq V_s$ sein. Mit anderen Worten um eine nebensprechfreie Anzeige zu erhalten ist die folgende Spannungsbedingung notwendig.

$$v_{q2} \leq V_s \leq v_{q1} \quad (3)$$

Wenn in der Gleichung (3) die Werte der Gleichungen (1) und (2) eingesetzt werden und das Resultat auf die Spannung V_o bezogen wird, so wird die folgende Gleichung erhalten

$$3V_s \sqrt{\frac{N}{N+8}} \leq V_o \leq 3V_s \quad (4)$$

Wenn die Leuchtdichten von ausgewählten und nicht ausgewählten Stellen bei variierender Spannung V_o gemessen wird, so erhält man die Beziehung, welche in der Fig. 8 dargestellt ist. In der Darstellung sind die Schwellenspannungen V_{s1} und V_{s2} im gleichen Massstab wie die Spannung V_o aufgetragen und sind für beide, d.h. für die ausgewählten und nicht

ausgewählten Stellen wirksam. Und wenn die folgende Bedingung

$$V_{s1} \leq V_o \leq V_{s2} \quad (5)$$

eingehalten wird, so ist eine nebensprechfreie Anzeige möglich. Auf der Grundlage der Gleichung (4) können die Schwellenspannungen V_{s1} und V_{s2} durch die folgenden Gleichungen gegeben sein.

$$V_{s1} = 3V_s \sqrt{\frac{N}{N+8}} \quad (6)$$

$$V_{s2} = 3V_2 \quad (7)$$

In der Gleichung (5) ist die untere Grenze der Spannung, bei welcher noch eine Anzeige möglich ist, genau genommen nicht die Schwellenspannung V_{s1} sondern die Sättigungsspannung V_{sat1} . Mit anderen Worten gibt die folgende Gleichung (8) den Spannungsbereich an, innerhalb welchem eine nebensprechfreie Anzeige möglich ist.

$$V_{sat1} \leq V_o \leq V_{s2} \quad (8)$$

Vorrichtungen bei welchen die Spannung V_o durch die Gleichung (8) in einem grossen Bereich gegeben ist, weisen einen grossen Betriebsspielraum auf.

Im Ableiten der oben genannten Gleichung werden die Grössen v_{q1} , v_{q2} und auch die Grössen V_{s1} , V_{s2} und V_{sat1} als konstante Grössen betrachtet. In Wirklichkeit sind diese Variablen von der Temperatur (T), den Betrachtungswinkeln (θ) usw. abhängig. In der obigen Beschreibung der Gleichungen (1) und (8) wird der in der Fig. 4 angegebene Betrachtungswinkel θ gleich null gesetzt, jedoch in Wirklichkeit besitzt der Betrachtungswinkel θ einen gewissen definierten Wert.

Der Betriebsspielraum von Anzeigevorrichtungen wird durch verschiedene Faktoren bestimmt, die nachstehend einer nach dem andern beschrieben sind. Zur wirksamen Untersuchung dieses Problems ist es vorteilhaft, die drei folgenden Faktoren in Betracht zu ziehen.

a) Die Abhängigkeit der Schwellenspannungen von der Temperatur.

$$M(\%) = \frac{V_{s2}(T=40, \theta=40^\circ, f=100) - V_{sat1}(T=0, \theta=10^\circ, f=550)}{V_{s2}(T=40, \theta=40^\circ, f=100) + V_{sat1}(T=0, \theta=10^\circ, f=550)} \times 100 \quad (9)$$

wobei T die Temperatur °C im Bereich von 0 bis 40 °C, θ der Betrachtungswinkel in ° im Bereich von 10° bis 40° und f die Frequenz in Hz im Bereich von 100 bis 550 Hz ist.

Dementsprechend bedeutet ein grosser Betriebsspielraum einen grossen Bereich II. Die im Multiplex betriebene Vorrichtung sollte deshalb durch eine Spannung betrieben werden, die eine gewisse Grösse aufweist.

Eine weitere Untersuchung des durch die Gleichung (9) gegebenen Betriebsspielraumes zeigt, dass M durch die drei weiter oben genannten Faktoren a), b) und c) bestimmt wird. Diese Faktoren sind quantitativ durch die folgenden Gleichungen gegeben.

A) Temperaturcharakteristik ΔT von V_s

$$\Delta T = \frac{V_{s2}(T=0^\circ\text{C}) - V_{s2}(T=40^\circ\text{C})}{V_{s2}(T=0^\circ\text{C}) + V_{s2}(T=40^\circ\text{C})} \times 100(\%) \quad (10)$$

wobei T der Temperaturbereich von 0° bis 40 °C, $\theta = 40^\circ$ und $f = 100$ Hz ist.

b) Die Abhängigkeit der Schwellenspannung von verschiedenen Betrachtungswinkeln.

c) Die Schärfe der spannungsbedingten Leuchtdichteigenschaften.

5 Nachstehend werden die Beziehungen zwischen diesen drei Faktoren a) bis c) und des Betriebsspielraumes der Vorrichtungen mit Bezug auf spezifische Beispiele von Messverfahren quantitativ näher untersucht.

Die elektrooptischen Eigenschaften einer in der Multiplextechnik betriebenen Vorrichtung werden mit einer in der Fig. 5 dargestellten Versuchsanordnung gemessen. Eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung 51 wird in einem Bad 53 auf konstanter Temperatur gehalten und ist so geneigt, dass der Winkel zwischen einer senkrechten zur Flüssigkristallvorrichtung und der optischen Achse eines Leuchtdichtemeters 52 10° bis 40° beträgt. Die Flüssigkristallvorrichtung 51 wird von einer Wolframlampe 54 und durch ein die Wärme absorbierendes Glasfilter 55 hindurch in einem Winkel von 30° bezogen auf die optische Achse des Leuchtdichtemeters 52 beleuchtet. Die Messungen wurden durch Anlegen der in den Fig. 6 und 7 dargestellten Spannungen, d.h. ein Drittel Vorspannung und ein Drittel Betriebsspannung sowie ein Zweitel Vorspannung und ein Zweitel Betriebsspannung, vorgenommen. Der Fig. 8 zeigt basierend auf der oben genannten Messanordnung die Beziehung zwischen den Betriebsspannungen und der Leuchtdichten. Der Bereich I ist ein Bereich, in welchem keine Anzeige erfolgt und der Bereich II ist ein Bereich, in welchem eine Anzeige nur dann erfolgt, wenn ausgewählte Stellen vorhanden sind. Deshalb ist die gewünschte Anzeige von Figuren, Buchstaben oder anderen Mustern nur in dem Bereich II möglich. Andererseits werden in dem Bereich III alle Stellen angezeigt. Aus diesem Grunde ist der Bereich III für Anzeigefunktionen nicht geeignet, weil in dem Bereich III Nebensprecheffekte auftreten.

35 Die Spannung V_{s1} ist die an ausgewählten Stellen angelegte Spannung, welche Stellen eine Leuchtdichte von 10% aufweisen, die Spannung V_{s2} ist die an nicht ausgewählten Stellen angelegte Spannung, welche Stellen eine Leuchtdichte von 10% aufweisen, die Spannung V_{sat1} ist die an ausgewählten Stellen angelegte Spannung, die eine Leuchtdichte von 50% aufweisen und die Spannung V_{sat2} ist die an nicht ausgewählten Stellen angelegte Spannung, welche Stellen eine Leuchtdichte von 50% aufweisen. Der Betriebsspielraum (M) ist durch die folgende Gleichung definiert

b) Abhängigkeit des Betrachtungswinkels θ von V_s

$$\Delta \theta = \frac{V_{s2}(\theta=40^\circ)}{V_{s2}(\theta=10^\circ)} \quad (11)$$

55 wobei $T = 40^\circ\text{C}$ und $f = 100$ Hz ist.

c) Die Schärfe γ der Spannungsleuchtdichteigenschaften

$$\gamma = \frac{V_{sat1}}{V_{s1}} \quad (12)$$

Zusätzlich zu den drei Faktoren a), b) und c) sind auch frequenzabhängige Eigenschaften Δf vorhanden.

$$\Delta f = \frac{V_{s1}(f=550)}{V_{s1}(f=100)} \quad (13)$$

Die frequenzabhängige Eigenschaft Δf ist definiert bei einer angenommenen Temperatur $T = 40^\circ\text{C}$ und einem Betrachtungswinkel $\theta = 40^\circ$.

Weiter ist die Grösse α für die optimisierte Amplitude der selektiven Multiplextechnik durch das Ableiten der Gleichung die Grösse M definiert.

$$\alpha = \frac{V_{s2}}{V_{s1}}$$

Wenn in der Gleichung (9) die Werte der Gleichungen (1), (11), (12), (13) und (14) eingesetzt werden und das Resultat vereinfacht wird, so kann der Betriebsspielraum M durch die folgende Gleichung angegeben werden

$$M = \frac{1 - \left(\frac{\gamma}{\Delta \varphi} \right) \frac{\Delta f}{\gamma A}}{1 + \left(\frac{\gamma}{\Delta \varphi} \right) \frac{\Delta f}{\alpha \cdot A}}$$

wobei $A = \frac{1 - \Delta T}{1 + \Delta T}$

Im allgemeinen nehmen die Grössen γ , $\Delta \theta$, ΔT und Δf die folgenden Werte an:

$$\gamma \geq 1, \Delta \theta \leq 1, \Delta T \geq 0 \text{ und } \Delta f \leq 1.$$

Der obenstehend definierte Betriebsspielraum M kann auch von dem verwendeten Flüssigkristall abhängen und Materialien, die einen grösseren Betriebsspielraum M ergeben, eignen sich für in der Multiplextechnik betriebene Vorrichtungen. Aus der Gleichung (15) ist klar ersichtlich, dass zum Vergrössern des Betriebsspielraumes M die Temperaturcharakteristik ΔT sich gegen null nähern und die Winkelabhängigkeit $\Delta \theta$, die Spannungsleuchtdichteschärfe γ und die Frequenzcharakteristik Δf je 1 sein sollen. Falls erwünscht ist, dass der durch die Temperaturcharakteristik bewirkte Effekt durch Einführen von Temperaturkompensationsstromkreisen in die Anzeigevorrichtung eliminiert werden soll, kann dadurch der Betriebsspielraum M der Vorrichtung erweitert werden. Durch das Einführen von solchen Temperaturkompensationsstromkreisen werden notwendigerweise die Herstellungskosten der Vorrichtungen erhöht. Es ist daher beim Herstellen von derartigen Vorrichtungen wie elektronische Taschenrechner wünschenswert, Materialien zu verwenden, die von sich aus einen grossen Betriebsspielraum ergeben, ohne dass zusätzliche Komponenten wie Kompensationsstromkreise eingeführt werden müssen.

Um die dritte Bedingung, dass das Flüssigkristallgemisch ein gutes Ansprechen über einen grossen Temperaturbereich, insbesondere bei niedrigen Temperaturen aufweist, zu erfüllen, wird ein geeignetes Verfahren aus der nachstehend angeführten Überlegung erhalten.

Das Ansprechen einer verdrehten nematischen Flüssigkristall-

stallvorrichtung im Multiplexbetrieb ist durch die folgenden Gleichungen gegeben

$$(14) \quad t_{\text{Anstieg}} \propto \frac{1}{\left(\frac{8}{N} + 1 \right)} \cdot \frac{\eta \cdot d^2}{K} \quad (16)$$

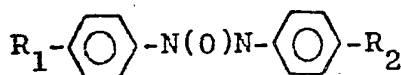
$$t_{\text{Abfall}} \propto d^2 \cdot \eta / K \quad (17)$$

wobei η die Viskosität, K eine elastische Konstante und d die Dicke der Schicht aus Flüssigkristall ist. K ist in der weiter unten angeführten Gleichung (59) näher definiert.

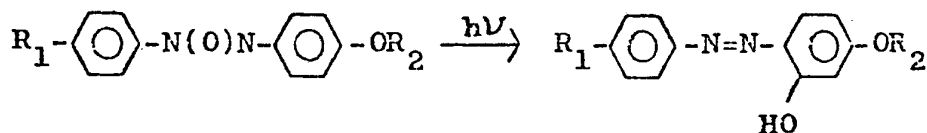
Aus den Gleichungen (16) und (17) ist ersichtlich, dass das Ansprechen des Flüssigkristalls in erster Linie durch seine Viskosität bestimmt ist. Es wird allgemein angenommen, dass diese theoretische Gleichung gut mit dem wirklich gemessenen Ansprechen übereinstimmt. Es ist für einen Fachmann leicht ersichtlich, dass das Ansprechen eines Flüssigkristalls durch Vergrössern oder Verkleinern seiner Viskosität verbessert werden kann.

Um die dritte Bedingung zu erfüllen, ist es wichtig, ein flüssigkristallines Material mit einer niederen Viskosität zu finden (selbstverständlich sind zusätzlich die erste und zweite Bedingung zu erfüllen).

Es wurden schon verschiedene Materialien eingeschlossen Schiff'sche Basen, Ester, Biphenyle und Azoxyverbindungen für die Verwendungen in Flüssigkristallanzeigevorrichtungen, insbesondere für in der Multiplextechnik betriebene Flüssigkristallanzeigevorrichtungen, vorgeschlagen. Flüssigkristalle des Azoxytypes besitzen eine gute Temperaturcharakteristik, d.h. ein kleines ΔT , dies bedeutet, dass die Abhängigkeit der Schwellenspannung von der Temperatur gering ist. Dieses Material kann einen Betriebsspielraum M von mehr als 10% bei einer mit einem Drittel Vorspannung und einem Drittel Betriebsspannung in der Multiplextechnik betriebenen Vorrichtung aufweisen. Die Flüssigkristalle des Azoxytypes können durch die folgende Formel dargestellt werden



Diese Flüssigkristalle weisen eine schwach negative dielektrische Anisotropie auf und werden im allgemeinen in einer Mischung mit nematischen Flüssigkristallen (N_p) mit positiver dielektrischer Anisotropie verwendet. Die Flüssigkristalle des Azoxytypes sind gelb gefärbt und absorbieren somit einen Teil des sichtbaren Lichtes, wobei das Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 350 nm liegt. Die photochemische Reaktion in diesem Wellenbereich ist wie folgt



Das Resultat dieser photochemischen Reaktion ist die Bildung einer Substanz, die nicht flüssigkristallin ist. Bei der Bildung dieser Substanz wird der Flüssigkristall des Azoxytypes rot und weist einen stark reduzierten elektrischen Widerstand auf.

Aus diesem Grund muss bei Flüssigkristallvorrichtungen mit einem Flüssigkristall des Azoxytypes bei Sonnenlicht oder bei Licht von Fluoreszenzlampen mit einem Filter, das

Licht von der Wellenlänge von 500 nm oder weniger nicht durchlässt, zum Vermeiden der Photodegradation auf die Vorrichtung aufgesetzt werden. Derartige Vorrichtungen sind daher kompliziert und teuer in der Herstellung.

Andererseits sind Schiff'sche Basen, Biphenyle und Ester zur Verwendung als weisses Flüssigkristallmaterial in Betracht gezogen worden.

Die Flüssigkristalle des Biphenyltypes werden als che-

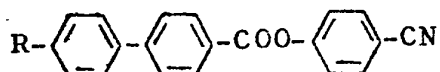
misches stabil und widerstandsfähig gegenüber Licht, Wasser und Sauerstoff betrachtet. Unter diesen sind Flüssigkristalle anzutreffen, die bei Raumtemperatur eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen, welche Flüssigkristalle für die praktische Verwendung nützlich sind, aber es befinden sich auch Flüssigkristalle darunter, die bei Raumtemperatur eine negative dielektrische Anisotropie aufweisen, welche Flüssigkristalle nur für wenige praktische Zwecke nützlich sind. Deshalb gibt es nur wenige Flüssigkristallgemische, die nur Biphenol-Flüssigkristalle enthalten. Darüberhinaus weisen solche Flüssigkristalle keine sehr hohe positive dielektrische Anisotropie auf und es ist deshalb schwierig, die Schwellenspannungen über einen grossen Bereich einzustellen. Diese Flüssigkristalle des Biphenyltypes sind normalerweise ungeeignet für den Multiplexbetrieb weil die Abhängigkeit der Schwellenspannung von der Temperatur zu gross ist.

Der Flüssigkristall des Estertypes besitzt eine relativ gute chemische Stabilität und enthält viele Arten von flüssigkristallinen Substanzen mit einer positiven dielektrischen Anisotropie oder einer negativen dielektrischen Anisotropie. Trotzdem ist die Abhängigkeit der Schwellenspannungen von der Temperatur relativ gross und ihre Viskosität ist relativ hoch. Aus diesen Gründen ist es schwierig, die weiter oben genannten zweiten und dritten Bedingungen zu erfüllen.

Die Flüssigkristalle des Schiff'schen Basentypes weisen bessere Eigenschaften als die Flüssigkristalle des Estertypes auf. Die Flüssigkristalle des Schiff'schen Basentypes besitzen eine starke Neigung zur Hydrolyse und können daher in vielen Fällen nicht benutzt werden, ohne dass die Anzeigevorrichtung so konstruiert ist, dass das Eintreten von Feuchtigkeit absolut vermieden wird. Aus diesem Grunde haben diese Flüssigkristalle den Beweis für eine zufriedenstellende Verwendung nicht gebracht.

Nachstehend wird der Stand der Technik von Flüssigkristall-Materialien, die sich für den Multiplexbetrieb eignen, eingehend beschrieben.

In jüngster Zeit wurde nicht wenig Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Flüssigkristall-Materialien für verdrillte nematisch flüssige Kristalle zum Bau von Anzeigevorrichtungen betrieben. Diese nematisch flüssig kristallinen Materialien werden grob in solche mit Flüssigkristallmolekülen mit positiv dielektrischer Anisotropie (Np-Typ Flüssigkristalle) und solche mit Flüssigkristallmolekülen, die eine negative dielektrische Anisotropie (Nn-Typ Flüssigkristalle) und Np-Typ Flüssigkristalle aufweisen. Es sind nicht viele Typen von Flüssigkristallen bekannt, die eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen und deren Flüssigkeitsphase ist sehr eng. Flüssigkristallgemische mit einer breiten Flüssigkeitsphase sind schwierig zu erhalten aus einfachen Flüssigkristallen. Weiter sind allein aus Np-Typ-Flüssigkristalle gebildete Flüssigkristallgemische eine Anordnung von Polarmolekülen und besitzen daher eine hohe Viskosität. Derartige Flüssigkristallgemische besitzen daher den Nachteil eines schwachen Ansprechens, wenn diese in Anzeigevorrichtungen mit verdrillten nematischen Flüssigkristallen eingesetzt werden. Es wurden grosse Anstrengungen unternommen um entsprechende Flüssigkristallgemische zu finden, die für Anzeigevorrichtungen zum Betrieb in der Multiplextechnik geeignet sind, und die die weiter oben genannten Nachteile nicht aufweisen. Es wurde beispielsweise vorgeschlagen, die Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung eines Flüssigkristalles des Biphenyltypes durch Mischen eines Biphenyl-Typ Np Flüssigkristalles mit einer relativ niedrigen Viskosität mit einem Np-Typ Flüssigkristall mit einer breiten Flüssigkeitsphase, d.h. eine Verbindung der Formel



zu verbessern. Das Zusammenbringen von derartig langen Molekülen ergibt schädliche Wirkungen. Beispielsweise steigt die Viskosität oder die elastische Konstante derartiger Mischungen an und bewirkt schliesslich ein Ansteigen der Schwellenspannung, oder die Betrachtungswinkelcharakteristik ($\Delta\theta$) auf die Schwellenspannung wird verschlechtert. Dementsprechend ist die Entwicklung von Flüssigkristallgemischen für die Verwendung in Anzeigevorrichtungen, die in der Multiplextechnik betrieben werden, welche Mischungen nur Np-Typ Flüssigkristalle enthalten nicht so erfolgreich gewesen.

In letzter Zeit wurden auch schon viele Versuche im Zusammenhang von Nn- und Np-Flüssigkristallgemischen unternommen. Eine genaue Untersuchung dieser Arbeiten hat gezeigt, dass viele davon nur darauf gerichtet waren, um Flüssigkristallgemische zu finden, die eine breite Flüssigkeitsphase und eine niedrige Viskosität aufweisen. Eine begrenzte Anzahl Versuche wurden an Nn- und Np-Flüssigkristallgemischen im Hinblick auf die Eignung bei Anzeigevorrichtungen im Multiplexbetrieb durchgeführt. Für diesen Zweck wurden beispielsweise Np- und Nn-Flüssigkristallgemische des Azoxy-Types als Nn-Typ Flüssigkristall und Flüssigkristalle des Ester-Types, wie 4-Cyanophenyl-4'-substituiertes Benzoat, oder Flüssigkristalle des Biphenyltypes, wie 4-Cyano-4'-substituiertes Biphenyl als Np-Typ-Flüssigkristall herangezogen.

Bei einigen dieser Arbeiten wurde in der Tat auf die Wichtigkeit der Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannungen und der ansteigenden Charakteristik der Leuchtdichtekurve hingewiesen, und einige wenige Arbeiten weisen auf die Wichtigkeit der Abhängigkeit der Schwellenspannungen von den Betrachtungswinkeln her. Es wurde aber nur mangelhaft versucht, eine quantitative Abklärung der Beziehung zwischen den Strukturen und den Eigenschaften von Flüssigkristallgemischen und eine Bestimmung, welche Typen von Nn- und Np-Flüssigkristallgemischen sich ganz besonders für die Verwendung in Anzeigevorrichtungen im Multiplexbetrieb eignen, vorzunehmen. Es wurden keine Versuche gemacht, welche die chemische Stabilität von Flüssigkristallen in Betracht gezogen haben, um ein für Anzeigevorrichtungen im Multiplexbetrieb geeignetes Flüssigkristallgemisch zu finden, das den verschiedensten Anforderungen bezüglich den Anzeigecharakteristiken genügt, die für die praktische Anwendung wichtig sind.

Es ist daher ein Ziel der Erfindung ein farbloses Flüssigkristallgemisch zu finden, das eine gute chemische Stabilität aufweist und sich zur Verwendung in Anzeigevorrichtungen eignet, die im Multiplexbetrieb arbeiten.

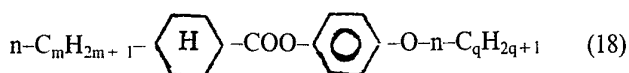
Mit anderen Worten soll ein Flüssigkristallgemisch gefunden werden, das einen hohen Nützlichkeitsgrad aufweist und verschiedenen Anforderungen, wie chemische Stabilität, weisse Farbe, stabile Ausrichtung der Moleküle über einen grossen Temperaturbereich, grosser Betriebsspielraum und schnelles Ansprechen, genügt.

Um diese Ziele zu erreichen wurden Anstrengungen unternommen um Flüssigkristallgemische zu finden, wobei quantitative Messungen und Bewertungen der Temperaturcharakteristik ΔT , die Spannungsleuchtdichteschärfe γ und die Betrachtungswinkel-Abhängigkeit $\Delta\theta$ an einer Vielzahl von verfügbaren Flüssigkristallgemischen durchgeführt wurden.

Diese Arbeiten haben zur Feststellung geführt, dass einige der flüssigkristallinen 4'-substituierten Phenylester von 4-n-Alkylcyclohexancarbonsäuren, wie sie in der Ostdeutschen Patentschrift Nr. 105 701 beschrieben sind, sich effektiv für die Erreichung der oben genannten Ziele eignen.

Gemäss der Erfindung ist ein mit Nn- und Np-Typen gemischter Flüssigkristall sehr gut für Anzeigevorrichtungen, die in der Multiplextechnik beschrieben werden, geeignet, welcher Flüssigkristall eine Matrix von Nn-Typ Flüssigkri-

stall aus wenigstens einem 4-n-Alkoxyphenyltrans (äquatorial-äquatorial)-4'-n-alkylcyclohexancarboxylat gemäss der nachstehenden Formel

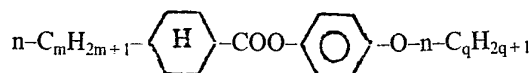


worin m und q eine ganze Zahl von 1 bis 10 bedeuten, und ein Np-Typ flüssigkristalline Verbindung und/oder ihr Homolog (generell bezogen auf eine Np-Typ-Substanz) und als optischer Wirkstoff eine andere Nn-Typ flüssigkristalline Verbindung und/oder ihr Homolog (generell bezogen auf eine Nn-Typ-Substanz) enthält.

Die Matrix aus einem Flüssigkristall gemäss der durch die Formel (18) dargestellten Struktur enthält vorzugsweise solche Verbindungen der Formel (18) in welcher m und q die folgenden Kombinationen aufweisen (3,5), (4,5), (5,5), (6,5), (4,6), (3,1), (3,2), (3,3), (3,4), (3,9), (4,1), (4,2), (4,3), (4,4), (4,6), (4,8), (5,1), (5,2), (5,3), (5,4), (5,6) und (5,7).

Die nachstehende Tabelle 1 zeigt die Flüssigkeitsphase (MR) der hauptsächlichsten Flüssigkristalle gemäss der Formel (18).

Tabelle 1



Flüssig-
kristall

	$n-C_mH_{2m+1}$	$n-C_qH_{2q+1}$	MR (°C)
A	$n-C_3H_7$	$n-C_5H_{11}$	37–67
B	$n-C_4H_9$	$n-C_5H_{11}$	26–67
C	$n-C_5H_{11}$	$n-C_5H_{11}$	31–77
D	$n-C_6H_{13}$	$n-C_5H_{11}$	44–52
E	$n-C_4H_9$	$n-C_6H_{13}$	25–69
F	$n-C_3H_7$	$n-CH_3$	55–64
G	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	54–65
H	$n-C_4H_9$	$n-CH_3$	42–61
I	$n-C_4H_9$	$n-C_2H_5$	36–74
J	$n-C_4H_9$	$n-C_6H_{13}$	26–70
K	$n-C_5H_{11}$	$n-C_2H_5$	56–86
L	$n-C_5H_{11}$	$n-C_4H_9$	48–80

Gemische von diesen Verbindungen ergeben Flüssigkristallgemische mit einer weiten Flüssigkeitsphase, wie dies in der nachstehenden Tabelle 2 dargestellt ist.

Tabelle 2

Nn-Typ Flüssigkristalle (die Angaben in der Klammer geben Gew.-% an)	MR (°C)	Bemerkungen
A(50) + C(50)	13–70	Flüssigkristallgemisch (I)
C(50) + E(50)	17–71	
A(50) + E(50)	12–65	
A(50) + C(25) + E(25)	9–69.5	Flüssigkristallgemisch (II)
A(33.3) + C(33.3) + E(33.3)	11–70	

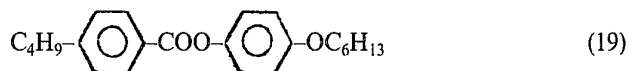
Nn-Typ Flüssigkristalle (die Angaben in der Klammer geben Gew.-% an)

5	A(33.3) + B(33.3) + C(33.3)	15–69
	D(50) + K(50)	13–81
	B(50) + K(50)	15–78
10	B(50) + D(50)	21–69
	A(50) + K(50)	21–77
15	C(50) + K(50)	15–81

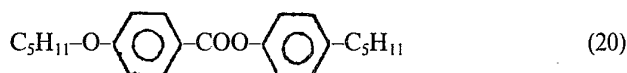
Flüssigkristallgemisch (III)

Das Flüssigkristallgemisch (I) gemäss der Tabelle 2 zeigt eine Viskosität von etwa 35 mPa.s bei einer Temperatur von 25 °C. Im Gegensatz dazu weisen bekannte Ester-Typ-Flüssigkristalle mit einer Molekularstruktur Substitution eines Benzolringes anstelle des Cyclohexanringes der obigen Flüssigkristalle eine doppelt so hohe Viskosität auf.

Ein Gemisch der folgenden zwei Flüssigkristalle



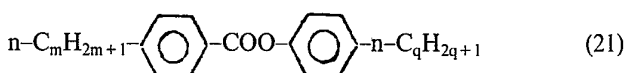
30



35 weisen beispielsweise eine Viskosität von 70 mPa.s bei einer Temperatur von 25 °C auf. Generell weisen die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische eine Viskosität auf, die halb so gross ist, wie die Viskosität der Ester-Typ-Flüssigkristalle, die zwei Benzolringe in den Molekülen aufweisen und haben daher die vorteilhafte Eigenschaft, dass sie sehr schnell ansprechen. Aus dem obigen Beispiel ist klar ersichtlich, dass ein Nn-Typ-Flüssigkristall aus wenigstens einem Flüssigkristall der Formel (18) die dritte weiter oben angeführte Bedingung erfüllt.

45 In diesen Nn-Typ-Flüssigkristallen ist die Differenz, die durch Subtraktion der dielektrischen Konstanten in einem rechten Winkel zur Direktorrichtung ($\epsilon_{\perp}$) von der dielektrischen Konstante in der Direktorrichtung ($\epsilon_{\parallel}$) erhalten wird, negativ, und der absolute Wert ist relativ gering. Die Substanz gemäss der Formel

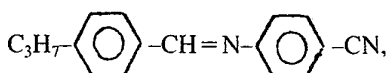
50



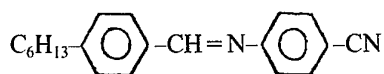
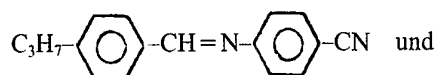
55

hat beispielsweise eine niedrige Dielektrizitätskonstante und ihre elektrische Polarität ist schwach. Vom organisch chemischen Gesichtspunkt aus betrachtet, ist diese Substanz sehr ähnlich einem nicht polaren Lösungsmittel. Wenn ein solches nicht polares Lösungsmittel gemischt wird mit einer Np-Typ-Substanz aus gelöstem Stoff mit einer hohen dielektrischen Konstante und einer grossen Anisotropie der dielektrischen Konstante, z.B.

65



so entstehen durch die wechselseitige Löslichkeit einige Schwierigkeiten. Bei einer Mischung von 1:2 (Mole) von

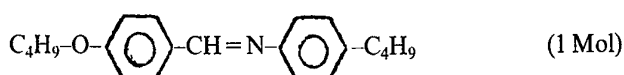
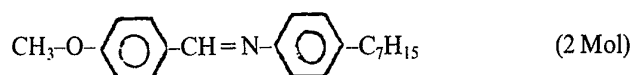
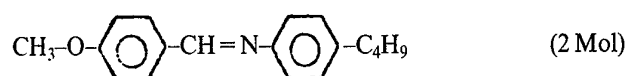


wurde für $\epsilon_{\parallel}$ (1,5 kHz) = 25,7 und für $\epsilon_{\perp}$ (1,5 kHz) = 7,3 bei einer Temperatur von 22 °C gemessen, wobei die Differenz $\Delta\epsilon = 18,4$ (1,5 kHz) betrug. Die in den Klammern angegebenen Werte betreffen die Frequenz bei welcher die Messung durchgeführt wurde. Weil diese Mischung eine grosse dielektrische Konstante aufweist und die dielektrische Anisotropie gross ist, wird diese Lösung vom organisch chemischen Gesichtspunkt aus betrachtet als Polar klassifiziert. Wenn ein solches Lösungsmittel und eine solche Substanz, d.h. ein nicht polarer Nn-Typ-Flüssigkristall und ein Np-Typ-Flüssigkristall, ohne grosse Beachtung gemischt werden, ist es sehr wahrscheinlich, dass die nachstehend angeführten Schwierigkeiten auftreten. Es wurde folgendes festgestellt.

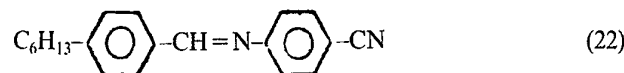
- 1) Es können Phasenverwerfungen auftreten, wenn der Anteil der gelösten Np-Typ-Substanz zu gross ist.
- 2) Die untere Grenze des Temperaturbereiches des nematischen Flüssigkristalles der angegebenen Mischung steigt an.
- 3) Bei niederen Temperaturen ist die Ausrichtung der flüssig kristallinen Moleküle manchmal schwer zu steuern.

Verschiedene spezifische Beispiele, bei denen diese unerwünschten Phänomene auftreten, sind nachstehend angegeben.

Ein Gemisch (das als Flüssigkristallgemisch [IV] bezeichnet wird) bestehend aus



wird als Matrix eines Nn-Typ-Flüssigkristall verwendet und die folgende Substanz



wurde als Np-Typ Flüssigkristall eingesetzt. Ein in einem Neigungswinkel von 83° schräg aufgedampfter SiO-Film wurde zum Ausrichten der Moleküle verwendet. Ein Flüssigkristallgemisch, das in der Formel (22) angegebene Substanz in verschiedenen Mengen enthielt, wurde in einer verdrillt nematisch Flüssigkristallanzeigevorrichtung mit einem schräg aufgedampften SiO-Film verwendet. Diese Vorrichtung wurde in ein Bad mit konstanter Temperatur eingetaucht und danach die Temperatur von der Raumtemperatur zu tieferen Temperaturen abgesenkt. Es wurde festgestellt, dass in einigen Vorrichtungen eine gewisse Unordnung in der Ausrichtung der Moleküle auftrat. In einer Vorrichtung mit einem oberen und unteren Polarisator und einem Reflektor wurde festgestellt, dass die Anzegebereiche teilweise oder ganz dunkel wurden. Mit anderen Worten, die zuvor ausge-

richteten Flüssigkristallmoleküle wichen von ihrem normal verdrillten Zustand ab, wodurch die Fähigkeit der Steuerung der Lichtdurchlässigkeit reduziert wurde. Die Beziehung zwischen der Menge von Np-Typ-Flüssigkristall der Formel (22) und dem Grad der Unordnung in der Ausrichtung der Moleküle ist in der nachstehend angeführten Tabelle 3 dargestellt. Diese Tabelle zeigt die höchste Temperatur, bei welcher die ausgerichteten Flüssigkristallmoleküle beginnen in Unordnung zu geraten. Die niedere Temperaturstabilität des Flüssigkristallgemisches ist gut in einem Bereich, in dem die Menge von Np-Typ Flüssigkristall der Formel (22) klein ist.

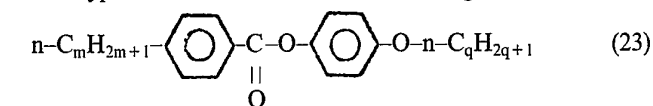
Unordnung in der Ausrichtung der Moleküle tritt auf, wenn der Np-Typ-Flüssigkristall und der Nn-Typ-Flüssigkristall im wesentlichen in gleichen Mengen miteinander gemischt werden und die Unordnung wird reduziert, wenn die Menge des Np-Typ-Flüssigkristall der Formel (22) klein ist.

Tabelle 3

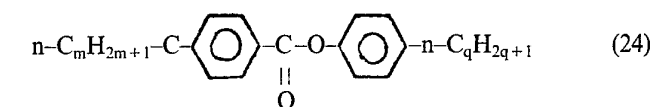
Menge des Nn-Typ-Flüssigkristalles (Gew.-%)	Menge des Np-Typ-Flüssigkristalles (Gew.-%)	Die höchste Temperatur in °C bei welcher die ausgerichteten Moleküle in Unordnung geraten
95	5	-39
93	7	-26
91	9	-18
80	20	etwa 0
50	50	etwa 0

Es wurde ein sehr generelles Verfahren zum Vermeiden der Unordnung in der Ausrichtung der Moleküle und des Fehlens der gegenseitigen Verträglichkeit und zum Erhalten eines Flüssigkristallgemisches mit grosser Zuverlässigkeit gefunden. Dieses Verfahren ist nachstehend beschrieben.

Es wurde ein Verfahren zum Verbessern der gegenseitigen Verträglichkeit zwischen einem nicht polaren Nn-Typ-Flüssigkristall und einer polaren Np-Typ-Substanz und zum Erhalten einer breiten Flüssigkeitsphase gefunden, indem eine weitere Nn-Typ-Substanz als dritte Komponente hinzugefügt wird. Wenn ein nematischer Flüssigkristall mit einer negativen dielektrischen Anisotropie und einer elektrischen Polarität in den Molekülen, oder sein Homolog als dritte Komponente verwendet wird, so tritt eine Erhöhung der Verträglichkeit zwischen den einzelnen Bestandteilen des Gemisches ein und das Gemisch weist eine breitere Flüssigkristallphase auf. Ein spezielleres Gemisch wird dann erhalten, wenn der obige Flüssigkristall gemäss der Formel (22) einem Gemisch aus Flüssigkristallen der Schiff'schen Basen-Type (Nn-Typ Flüssigkristalle) der oben beschriebenen Type (IV) und einer Nn-Typ-Substanz mit einer polaren Gruppe in den Molekülen als dritte Komponente hinzugefügt wird. Zwei Beispiele von Nn-Typ-Substanzen sind nachstehend angeführt

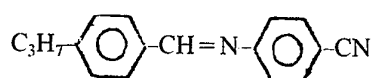


oder



In den Formeln (23) und (24) bedeuten m und q eine ganze Zahl von 1 bis 10.

Zum Erhalten eines besonderen Ausführungsbeispiels wurden 13 Gew.-% von einer Np-Type-Substanz der Formel



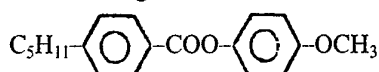
einer Matrix aus einem Nn-Type-Flüssigkristall aus den folgenden sechs Bestandteilen hinzugefügt:



und



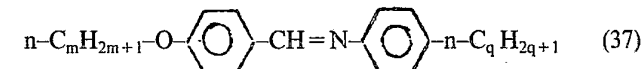
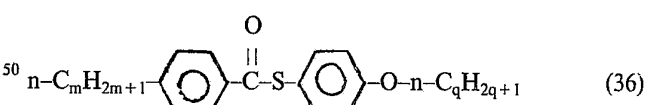
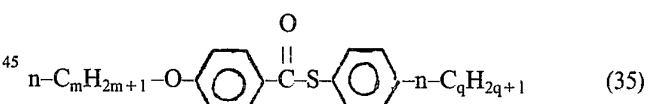
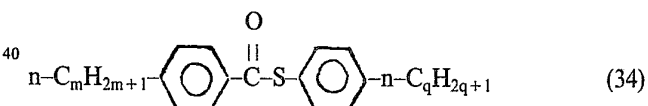
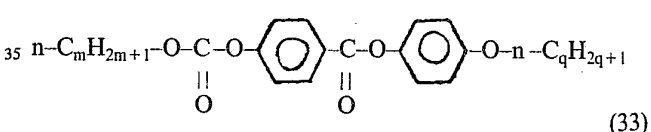
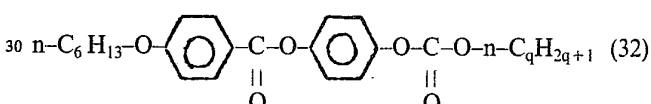
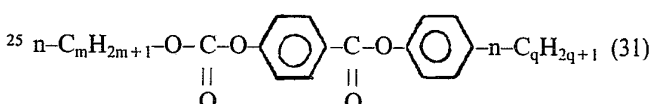
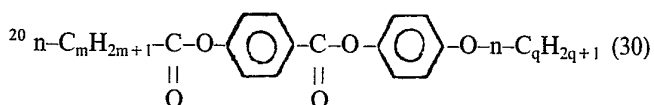
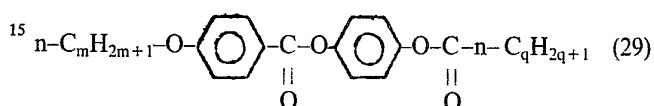
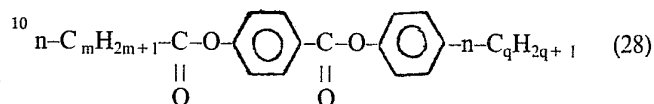
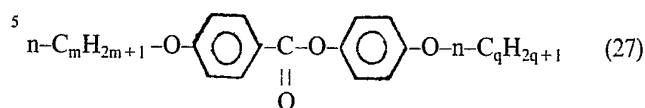
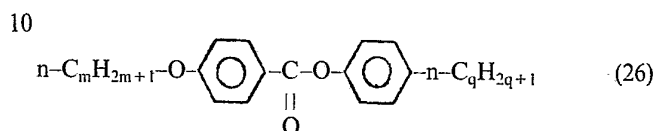
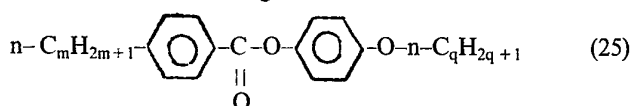
Das so erhaltene Gewicht wird abgekürzt mit «Flüssigkristallgemisch (V) bezeichnet. Als polare Nn-Type-Substanz wurde die Verbindung der Formel



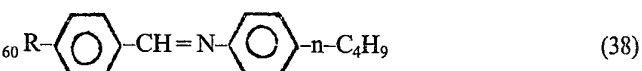
welche Substanz nachstehend als Substanz (a) bezeichnet wird, dem Flüssigkristallgemisch (V) hinzugefügt. Die Beziehung zwischen der Menge der Substanz (a) und der Flüssigkristallphase ist in der Fig. 9 dargestellt. Aus der Fig. 9 ist ersichtlich, dass die Flüssigkristallphase mit zunehmender Menge der Substanz (a) sinkt und dass die Abnahme der Übergangstemperatur (N-I Punkt) von der Flüssigkristallphase zur Flüssigphase relativ klein ist. Als ganzes wird gezeigt, dass der Zusatz von der Substanz (a) ausgezeichnete Resultate bezüglich der Verbreiterung der Flüssigkristallphase ergibt.

Oben ist die Wirksamkeit einer dritten Komponente in Flüssigkristallgemischen beschrieben, die eine Schiff'sche Base als Matrix Nn-Type-Flüssigkristall enthalten. Es wurde gefunden, dass dasselbe Resultat erzielt werden kann, wenn ein Flüssigkristallgemisch aus 4-n-Alkoxyphenyl-trans (äquatorial-äquatorial) -4'-n-alkylcyclohexancarboxylat der Formel (18), wie solche in der Tabelle 2 dargestellt sind, als ein Nn-Type-Matrix-Flüssigkristall verwendet wird. Es wurde insbesondere gefunden, dass wenn verschiedene Np-Type-Substanzen zu den oben genannten Nn-Type-Matrix-Flüssigkristallen hinzugefügt werden, dass dann die Beifügung einer Nn-Type-Substanz als dritte Komponente die gegenseitige Verträglichkeit zwischen den zwei Komponenten verbessert, wodurch sich eine breite Flüssigkristallphase ergibt.

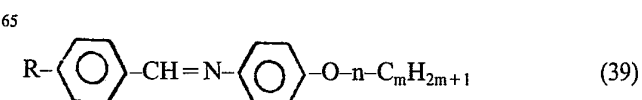
Beispiele von Nn-Type-Flüssigkristallen oder Homologe davon, die bevorzugt als dritte Komponenten verwendet werden, sind nachstehend angeführt.



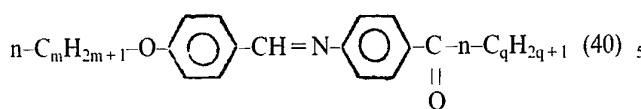
In den Formeln (25) – (37) stellen m und q je eine ganze Zahl von 1 bis 10 dar.



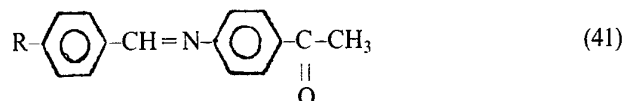
wobei R die Verbindungen $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}$ oder $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$ darstellen



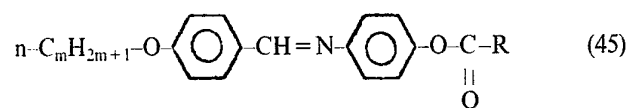
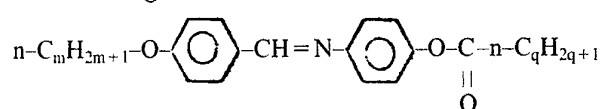
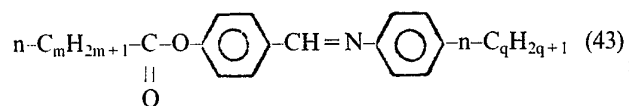
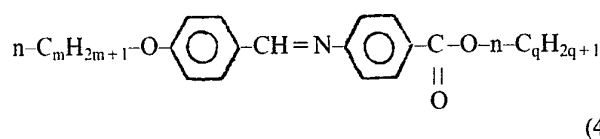
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 9 und R die Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O}$, oder $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-(CH}_2)_2\text{-O}$ darstellen



wobei m und q je eine ganze Zahl von 1 bis 10 darstellt



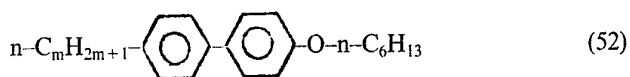
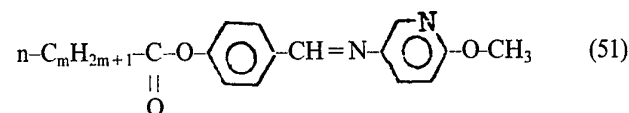
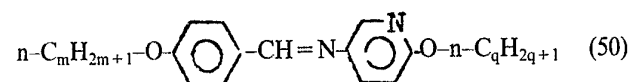
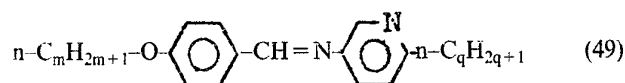
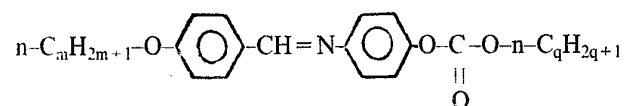
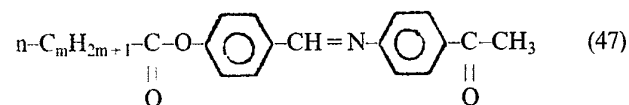
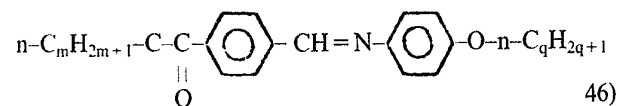
wobei R die Verbindungen $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O}$, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O}$, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2)_3\text{-O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O}$, oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-(CH}_2)_3\text{-O}$ darstellen



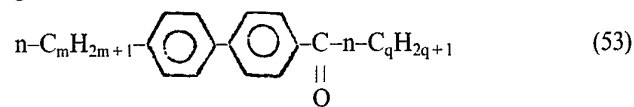
In den Formeln (42) bis (45) bedeutet R die Verbindungen $-\text{CH-CH}_3$ oder $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$, sowie m und q ganze



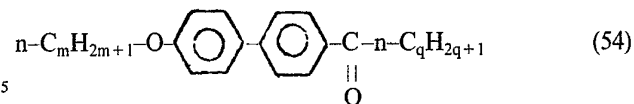
Zahlen von 1 bis 10.



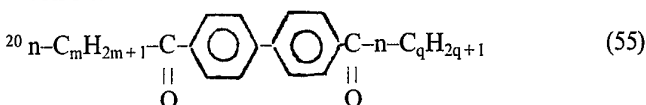
In den Formeln (46) bis (52) bedeuten m und q je eine ganze Zahl von 1 bis 10.



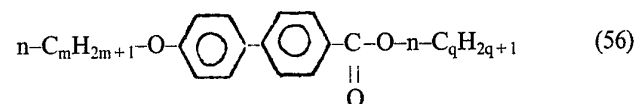
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 und q eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist.



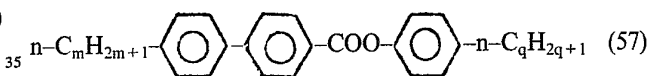
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 12 und q eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.



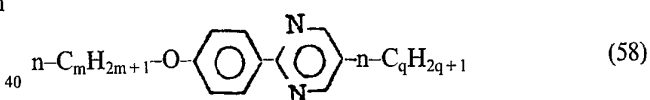
wobei m und q je eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.



wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 18 und q eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist.



wobei m und q je eine ganze Zahl von 3 bis 8 darstellen.



wobei m und q ganze Zahlen zwischen 1 und 10 sind.

Zum Bestimmen der Menge jeder der Substanzen gemäß den Formeln (25) bis (58) oder Gemische davon in irgend einer Kombination als dritte Komponente können die nachstehend angeführten Gesetze als Richtlinien dienen.

Die Menge der Np-Substanz, welche mit einer Nn-Type-Flüssigkristallmatrix gemischt werden soll wird bestimmt durch die benötigte Schwellenspannung des daraus resultierenden Flüssigkristallgemisches. Die Beziehung zwischen der Menge der Np-Substanz und der Schwellenspannung des erhaltenen Flüssigkristallgemisches ist im wesentlichen durch die Basis der nachstehenden Betrachtungen bestimmt.

Die Menge der Nn-Type-Substanz mit einer polaren Gruppe von Molekülen als dritte Komponente kann entsprechend der Menge der Np-Type-Substanz, die mit der Matrix-Substanz gemischt wird, bestimmt werden.

Die Schwellenspannung V_s verdrillt nematischen Flüssigkristallelementes ist durch die folgende Gleichung gegeben

$$(4\pi)^{-1}(\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}) V_{th}^2 = \pi^2 \cdot K_{11} + (K_{33} - 2K_{22}) \theta^2 \quad (59)$$

wobei θ der Verdrillungswinkel ist, der normalerweise $\pi/2$ beträgt, und K_{11} , K_{22} und K_{33} von der Schrägstellung der zur Ausrichtung der Moleküle bestimmten Konturen, der Verdrillung und der elastischen Biegung abhängige Konstanten

sind. Die Gleichung (59) kann wie folgt vereinfacht dargestellt werden

$$V_s = 2\pi^{3/2} \cdot \left(\frac{K}{\Delta\epsilon} \right)^{1/2} \quad (59)'$$

wobei $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$

$$K = K_{11} + \frac{1}{4} (K_{33} - 2K_{22}) \quad (59)''$$

Theoretisch kann ein Flüssigkristall mit einem gewünschten $\Delta\epsilon$ durch Mischen von Flüssigkristallen mit verschiedenen $\Delta\epsilon$ Werten erhalten werden. Es sei nun angenommen, dass ein Flüssigkristall A mit den Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{\parallel}^A, \epsilon_{\perp}^A$ mit einem Flüssigkristall B mit den Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{\parallel}^B, \epsilon_{\perp}^B$ in einem Verhältnis von A/B = X/1-X gemischt werden, wobei bezüglich der Dielektrizitätskonstanten sich addierende Wirkungen ergeben. Das $\Delta\epsilon$ des Flüssigkristallgemisches ist durch die folgende Gleichung gegeben

$$\Delta\epsilon = X\Delta\epsilon^A + (1-X)\Delta\epsilon^B = X(\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon^B) + \Delta\epsilon^B \quad (60)$$

Wenn angenommen wird, dass die summierende Wirkung auch für die Konstanten K gilt, so ergibt sich die Konstante K des Flüssigkristallgemisches durch die folgende Gleichung

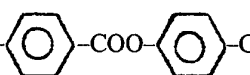
$$K = XK^A = (1-X)K^B = X(K^A - K^B) + K^B \quad (61)$$

Wenn die Werte $\Delta\epsilon$ und K gemäss den Gleichungen (60) und (61) in der Gleichung (59)' eingesetzt werden, so erhält man folgendes Resultat

$$V_s = 2\pi^{3/2} \cdot \sqrt{X(K^A - K^B) + K^B} / \sqrt{X(\Delta\epsilon^A - \Delta\epsilon^B) + \Delta\epsilon^B} \quad (62)'$$

Die spezifische Schwellenspannung eines gegebenen Flüssigkristallgemisches ist berechnet durch die Anwendung der spezifischen Werte der einzelnen Konstanten in der Gleichung (62).

Es sei nun angenommen, dass $\Delta\epsilon^B$ des Nn-Type-Flüssigkristalls -0,3 ist und $\Delta\epsilon^A$ des Np-Type-Flüssigkristalls

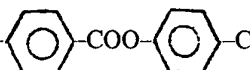
C_4H_9 --CN 25 ist. Unter der Annahme

dass $K^B = 4 \times 10^{-7}$ Dyn und $K^A = 17 \times 10^{-7}$ Dyn ist, so ergibt sich aus der Gleichung (62) folgendes

$$V_s = 2\pi^{3/2} \cdot \sqrt{(13X+4)10^{-7}} / \sqrt{25.3X-0.3} \quad (62)'$$

Der Fachmann erkennt leicht, dass die Werte von $\Delta\epsilon^A$, $\Delta\epsilon^B$, K^A und K^B keine willkürlichen Grossen sind, sondern von den Eigenschaften des Flüssigkristalls abhängen.

Die Fig. 10 zeigt die Beziehung des Mischungsverhältnisses zwischen dem Np-Type-Flüssigkristall

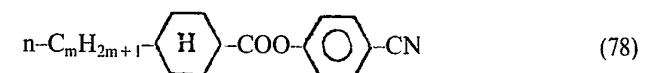
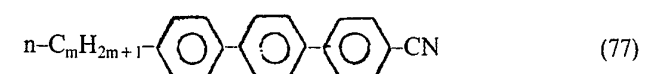
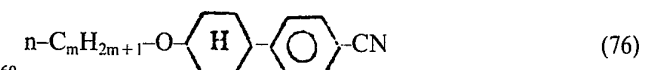
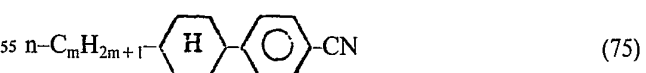
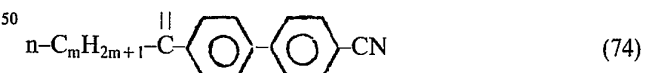
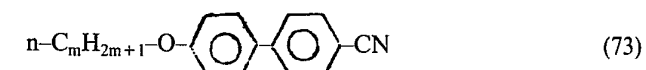
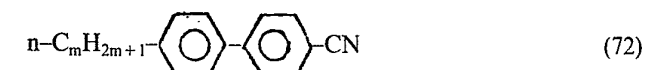
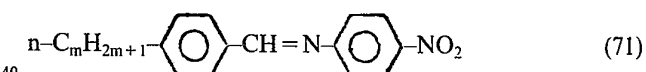
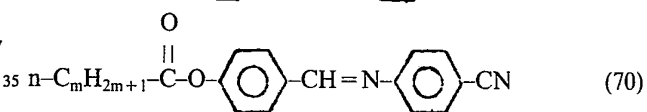
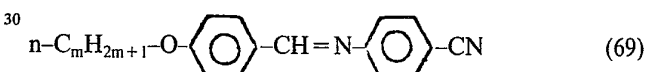
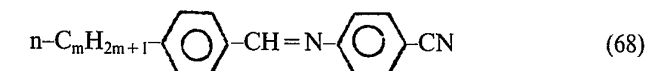
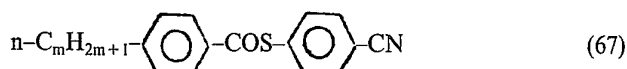
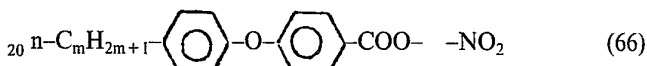
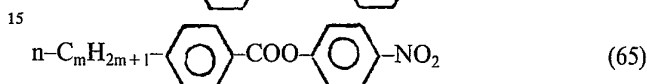
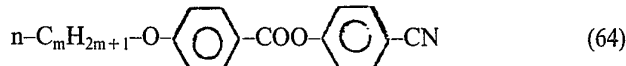
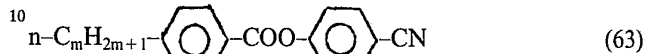
C_4H_9 --CN [Dieser Flüssigkristall ist

mit (b) bezeichnet] und dem Flüssigkristallgemisch (II) der Tabelle 2 als Nn-Type-Flüssigkristall zu der Schwellenspannung V_s im statischen Betrieb. Die experimentell erhaltenen Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten der Gleichungen (62) oder (62)'.

Wie weiter oben beschrieben, ist die gegenseitige Verträglichkeit zwischen den beiden oben angeführten Typen von Flüssigkristallen nicht zufriedenstellend und deshalb ist es notwendig, dass eine Nn-Type-Substanz insbesondere eine

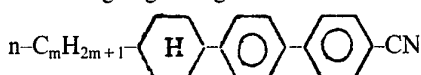
polare Nn-Type-Substanz als dritte Komponente hinzugefügt wird. Die Menge der dritten Komponente ist von der Menge des Np-Flüssigkristalles abhängig. Darauf wird im nachfolgenden Beispiel näher eingetreten.

Es wurde gefunden, dass vorzugsweise die folgende Np-Type-Substanz zu einer Nn-Type-Flüssigkristallmatrix hinzugefügt wird, welche Matrix wenigstens eine 4-n-Alkoxyphenyl-trans (äquatorial-äquatorial)-4'-n-alkylcyclohexancarboxylat Verbindung der Formel (18) enthält.

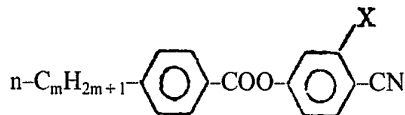


In den Formeln (63) bis (68) ist m eine ganze Zahl von 1 bis 10.

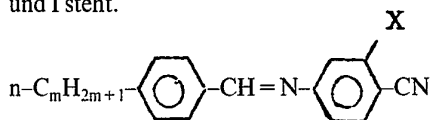
Die folgenden Substanzen wurden zur Flüssigkristallmatrix hinzugefügt und gute Resultate erhalten.



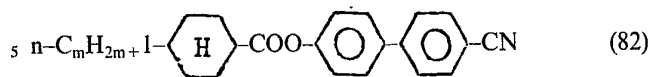
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist.



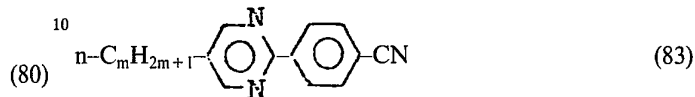
wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 8 ist und X für F, Br, Cl und I steht.



wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist und X für F, Br, Cl oder I steht.



wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.



15 wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist.

Es wurden bevorzugte Flüssigkristallgemische gefunden aus dem Nn-Type-Flüssigkristall der Formel (18) und der Nn-Type-Substanz als dritte Komponente. Diese Flüssigkristallgemische sind in der nachstehenden Tabelle 4 angeführt.

Tabelle 4

	Nn-Flüssigkristall (Gew.-%)	MR	(°C)
(I)	(66.6) + $\text{CH}_3\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_{11}$	(33.3)	-4 - 62
(I)	(66.6) + $\text{CH}_3\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_6\text{H}_{13}$	(33.3)	+10 - 70
(I)	(66.6) + $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_4\text{H}_9$	(33.3)	+4 - 62.5
(I)	(66.6) + $\text{CH}_3\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CH=N---C}_6\text{H}_4\text{---C}_4\text{H}_9$	(33.3)	0 - 60
(II)	(66.6) + $\text{CH}_3\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---CH=N---C}_6\text{H}_4\text{---C}_4\text{H}_9$	(33.3)	-2 - 59
(I)	(50) + $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---COS---C}_6\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_{11}$	(50)	+2 - 62
(II)	(50) + $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---COS---C}_6\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_{11}$	(50)	-2 - 62
(I)	(80) + $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_2\text{H}_5$	(20)	7 - 66
(II)	(80) + $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---O---C}_2\text{H}_5$	(20)	5 - 66
(II)	(95) + $\text{C}_3\text{H}_7\text{---C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4\text{---OOC---C}_6\text{H}_4\text{---C}_4\text{H}_9$	(20)	20 - 75
(III)	(66.6) + $\text{CH}_3\text{---O---C}_6\text{H}_4\text{---COO---C}_6\text{H}_4\text{---C}_5\text{H}_{11}$	(33.3)	-3 - 70

Die Flüssigkristalle (I), (II) und (III) entsprechen den Flüssigkristallgemischen die in der Tabelle 2 dargestellt sind.

Die in der am Schluss der Beschreibung angeordnete Tabelle 5 beschriebenen Beispiele zeigen, dass die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische ausgezeichnete Anzeigecharakteristiken aufweisen, wenn sie in Anzeigevorrichtungen, insbesondere in solchen die in der Multiplextechnik betrieben werden, eingesetzt werden. In der Tabelle 5 ist die ansteigende Ansprechgeschwindigkeit mit t_r und die abfallende Ansprechgeschwindigkeit mit t_f bezeichnet.

Wie schon angeführt ist die Betriebsgrenze M, auch Betriebsspielraum genannt, die wichtigste Bedingung für den Multiplexbetrieb von Flüssigkristallvorrichtungen erfüllt werden muss. Aus der Tabelle 5 ist ersichtlich, dass die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische einen breiten Betriebsspielraum besitzen. Die verschiedenen Faktoren welche den Betriebsspielraum bestimmen, sind ebenfalls in der Tabelle 5 angeführt. Die sich an die Tabelle 5 anschliessende Tabelle 6 zeigt entsprechende Daten für bekannte Flüssigkristallgemische. Die Tabellen 5 und 6 zeigen auch den Bereich der Flüssigkristallphase MR, welcher sich aus der Verträglichkeit der Bestandteile des Flüssigkristallgemisches ergibt und das Ansprechen der Flüssigkristallgemische, das für eine gute Anzeigecharakteristik verantwortlich ist.

Der Betriebsspielraum M ist bestimmt durch die Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung V_s , der Abhängigkeit der Schwellenspannung V_s von der Betrachtungswinkeldifferenz $\Delta\theta$ und der Abhängigkeit der Schwellenspannung von der Spannungsleuchtdichte-Anstiegseigenschaft γ . Diese Charakteristiken sind hauptsächlich durch den Flüssigkristall selbst gegeben. Diese Werte sind auch etwas abhängig von der Kombination der Anzeigeelemente, dem optischen System der Anzeigevorrichtung, etc. in den folgenden Beispielen wurden die Eigenschaften der Flüssigkristallgemische im wesentlichen unter denselben Bedingungen gemessen und die Charakteristiken der Flüssigkristallgemische bestimmt.

Viele Versuche haben klar gemacht, dass die Faktoren die den Betriebsspielraum eines Flüssigkristallgemisches bestimmen in erster Linie die Temperaturabhängigkeit der Schwellenspannung V_s und in zweiter Linie die Abhängigkeit der Schwellenspannung V_s von der Differenz $\Delta\theta$ des Betrachtungswinkels sind. Diese Faktoren bestimmen dominierend die Eigenschaften eines Flüssigkristallgemisches wie insbesondere $\Delta\epsilon$ ($\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, d.h. die dielektrische Anisotropie), die Elastizitätskonstante K, und den Anisotropischen Brechungsindex Δn . Diese Eigenschaften hängen eng mit der Molekularstruktur des Flüssigkristallgemisches zusammen.

Die gegenseitige Verträglichkeit der einzelnen Bestandteile während dem Mischen wirkt sich auf den Bereich der Flüssigkristallphase MR des resultierenden Gemisches aus. Es wird angenommen, dass dadurch der Kristall nematisch flüssig Kristall-Übergangspunkt (C-N Punkt) des resultierenden Gemisches beeinflusst wird. Dementsprechend ist der Bereich der Flüssigkeitsphase jedes Flüssigkristallgemisches ein Mass für die gegenseitige Verträglichkeit und für die thermodynamische Stabilität des Flüssigkristallgemisches. Die Ansprechereigenschaften, die im wesentlichen die Anzeigeeigenschaften sind, wurden ebenfalls für jedes Flüssigkristallgemisch bestimmt und in die Tabelle eingetragen.

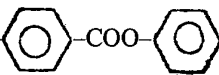
Allgemein nimmt die Schwellenspannung V_s bei einem Flüssigkristallgemisch aus einem Nn-Type-Flüssigkristall und einer Np-Type-Substanz mit zunehmender Menge der Np-Type-Substanz ab, gleichzeitig wird auch der Betriebsspielraum M kleiner. Es ist im allgemeinen sehr schwierig, Flüssigkristalle zu finden, die sich für den Betrieb bei niederen Spannungen eignen, z.B. bei einer Speisespannung von 3 Volt und mit einem Drittel Vorspannung und einem Drittel Wirkspannung im Multiplex-Betrieb. Es wird allgemein angenom-

men, dass eine Massenherstellung von Flüssigkristallanzeigevorrichtungen möglich ist, wenn der Betriebsspielraum M wenigstens 6%, vorzugsweise wenigstens 8% beträgt. Zum Betreiben der Vorrichtung mit einer niederen Spannung sollte die Menge der Np-Type-Substanz erhöht werden. Das Erhöhen der Menge der Np-Type-Substanz bewirkt aber eine Verkleinerung des Betriebsspielraumes M, eine Vergrösserung der Viskosität oder eine Verlangsamung des Ansprechens. Das Finden einer Np-Type-Substanz, die einem Nn-Type-Flüssigkristall hinzugeführt wird, ist eine wichtige technische Verbesserung gemäss der Erfindung.

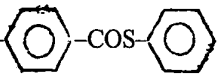
Np-Type-Substanzen, welche die Quellenspannung V_s wirksam reduzieren sind nematische Flüssigkristalle, die eine grosse positive dielektrische Anisotropie aufweisen. Geeignet sind auch Homologe dieser nematischen Flüssigkristalle, welche Homologe mit N_p^s -Type-Substanzen bezeichnet werden. Beispiele solcher N_p^s -Type-Substanzen sind in den Formeln (63) bis (71), (80), (81) und (83) angegeben. Bevorzugt werden die Substanzen der Formeln (63), (64) und (83).

Die Beispiele 1 bis 4, siehe Tabelle 5, sind spezielle Beispiele in denen N_p^s -Type-Substanzen verwendet werden.

Die N_p^s -Type-Substanz

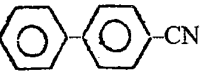
25 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ --CN der Formel (62), ist ins-

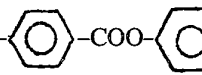
besondere wirksam für die Reduktion der Schwellenspannung V_s .

Die Substanz C_5H_{11} --CN ist ein

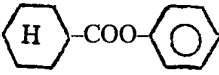
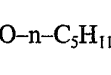
Material mit einem besonderen grossen $\Delta\epsilon$ und einem hohen N-I Punkt (98 °C). Diese Substanz ist zum Halten des N-I Punktes des Flüssigkristallgemisches auf einem hohen Wert (Beispiele 3 und 4).

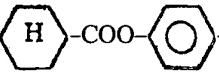
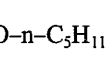
Die Figur 11 zeigt die Beziehung zwischen dem N-I Punkt und der Schwellenspannung V_s eines Gemisches, das erhalten

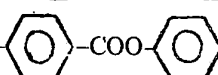
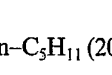
40 wurde indem die Substanz (c)- $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ --CN

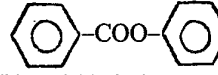
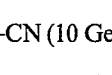
45 oder die Substanz (b) C_4H_9 --CN einem

Nn + N_p^s -Type Flüssigkristallgemisch (VI) aus

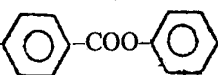
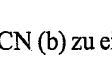
50 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ --COO--O- $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (35 Gew.-%),

$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ --COO--O- $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (35 Gew.-%),

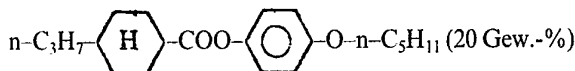
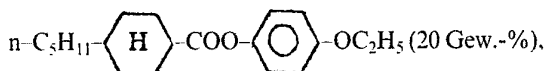
55 CH_3O --COO-- $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (20 Gew.-%) und

60 $n\text{-C}_4\text{H}_9$ --COO--CN (10 Gew.-%). Die Substanzen (b) und (c) sind N_p^w -Substanzen die nachstehend näher beschrieben sind.

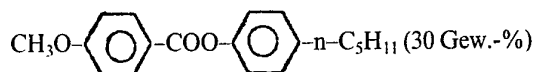
Die Fig. 12 zeigt die Abhängigkeit der Schwellenspannung V_s und den Betriebsspielraum M eines Gemisches, welches durch Hinzufügen von

$n\text{-C}_4\text{H}_9$ --COO--CN (b) zu einem Nn-Type-

Flüssigkristallgemisch (VII) aus



und



und die Temperaturabhängigkeit ΔT , die Betrachtungswinkelabhängigkeit $\Delta\theta$ und die Schärfe γ der Spannungs-Leuchtdichteigenschaften.

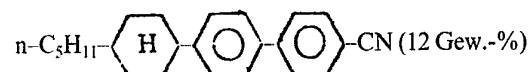
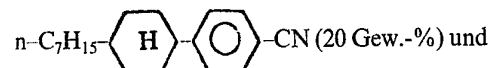
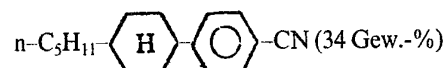
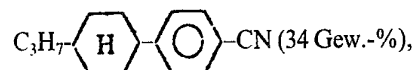
Wie oben gezeigt kann durch hinzufügen von 15 bis 30 Gew.-%, basierend auf dem erhaltenen Flüssigkristallgemisch, einer N_p^s -Type-Substanz zu einem Nn-Type-Flüssigkristall gemäss der Formel (18) ein Betriebsspielraum M von wenigstens 6% bei einer Betriebsspannung (V_o , einer Betriebsweise in der Multiplextechnik von einem Drittel Vorspannung und einem Drittel Wirkspannung) von 5,4 V oder darunter erhalten werden.

Bei einem Nn + N_p^s -Type-Flüssigkristallgemisch bewirkt die Vermehrung der N_p^s -Type-Substanz eine Verringerung des Betriebsspielraumes M oder eine Verschlechterung der Ansprechcharakteristiken.

Es wurde also gefunden, dass wenn ein Nn + N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisch, das dadurch erhalten wurde indem ein nematischer Flüssigkristall mit einer relativ kleinen positiven dielektrischen Anisotropie und/oder sein Homolog (generell als N_p^w -Type-Substanz bezeichnet) einer Nn-Type-Flüssigkristallmatrix gemäss der Formel (18) beigelegt wird, sich für eine Anzeigevorrichtung, die multiplexbetrieben wird, eignet und eine relativ hohe Schwellenspannung V_s aufweist.

Beispiele solcher N_p^w -Substanzen sind jene der Formeln (72) bis (79) und (82). Die Biphenyl-Type-Substanzen gemäss den Formeln (72) bis (74) sind wirksam für die Verbesserung der Ansprechcharakteristiken wie dies in den Beispielen 5 und 6 gezeigt ist. Es wurde gefunden, dass die Substanz gemäss der Formel (75) eine sehr nützliche N_p^w -Type-Substanz ist, die ein gleich gutes Ansprechen, das den Biphenyl-Type-Substanzen anhaftet, und einen grossen Betriebsspielraum ergibt.

Die Fig. 13 zeigt die Schwellenspannung V_s eines Gemisches, das durch Hinzufügen eines N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisches (VIII) aus



sowie die Temperaturabhängigkeit ΔT , die Betrachtungswinkelabhängigkeit $\Delta\theta$ und die Schärfe γ der Spannungsleuchtdichtecharakteristik von der Schwellenspannung V_s .

Aus der Fig. 13 und den Beispielen 7 bis 10 ist ersichtlich, dass wenn die Substanz gemäss der Formel (75) einer Matrix

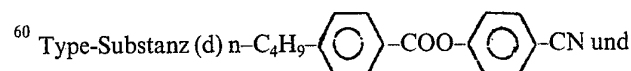
hauptsächlich aus der Nn-Type-Substanz der Formel (18) hinzugefügt wird, dass dann mit zunehmender Menge der Substanz gemäss der Formel (75) bessere Ansprechcharakteristiken erhalten werden. Zusätzlich wird der Betriebsspielraum M dieses Flüssigkristallgemisches auf einem hohen Wert von etwa 10 bis 12% gehalten. Es wird angenommen, dass dieser hohe Wert des Betriebsspielraumes dadurch bewirkt wird, weil die Betrachtungswinkeldifferenz $\Delta\theta$ dieses Flüssigkristallgemisches bei 0,9 bis 0,88, d.h. relativ nahe bei 1,00 liegt. Dies ist der Grund, dass das Nn + N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisch solche optische Eigenschaften (Brechungsindex n und Brechungsindex Anisotropie Δn) aufweist, die vorzügliche Wirkungen bezüglich der elektrooptischen Eigenschaften ergeben. Es sei noch ein anderer Grund für die Erhaltung eines hohen Betriebsspielraumes angeführt, nämlich dass die Temperaturabhängigkeit ΔT nicht zunimmt sondern im wesentlichen auf einem konstanten Wert von 8,0 bis 8,6 bleibt, wenn das Mischungsverhältnis für die N_p -Type-Substanz erhöht wird. Die Wirksamkeit der N_p^w -Type-Substanz der Formel (75) zum Verbessern der Ansprechcharakteristiken ist klar aus dem Vergleich der Beispiele 2 und 10 ersichtlich, in welchen die Betriebsspannung sehr ähnlich ist. Das Flüssigkristallgemisch gemäss dem Beispiel 2 besitzt eine bessere Temperaturabhängigkeit ΔT und eine bessere Betrachtungswinkelabhängigkeit $\Delta\theta$ als das Beispiel 10. Die Menge der N_p^w -Type-Substanz der Formel (75), die zu dem Nn-Type-Flüssigkristallgemisch nach der Formel (18) beigelegt wird, ist vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches. Die Betriebsspannung ist 4,5 V (V_o , ein Drittel Vorspannung, ein Drittel wirksame Spannung) oder kleiner und der Betriebsspielraum M beträgt wenigstens 6%.

Weil die N_p^s -Type-Substanz in vielen Fällen eine hohe Viskosität aufweist, wird durch das Hinzufügen dieser Substanz die Viskosität des resultierenden Flüssigkristallgemisches erhöht und deshalb das Ansprechen erschwert. Andererseits muss die Menge der N_p^w -Type-Substanz, da sie eine kleinere dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ aufweist, erhöht werden, wenn gewünscht wird, dass die Schwellenspannung V_s des Flüssigkristallgemisches durch das Hinzufügen dieser Substanz allein zur Flüssigkristallmatrix reduziert werden soll. Ein spezifisches Beispiel ist durch das Beispiel 3 gegeben.

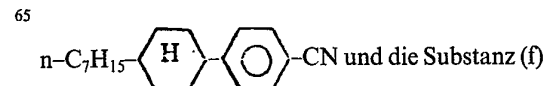
Um die oben genannte Schwierigkeit zu beheben, wird erfindungsgemäss ein generelles Verfahren vorgeschlagen, das das Mischen eines Nn-Type-Flüssigkristalls mit einer N_p^s -Type-Substanz und einer N_p^w -Type-Substanz zum Reduzieren der Viskosität des Flüssigkristallgemisches, d.h. zum Verbessern des Ansprechens, umfasst. Diese Vorgänge sind nachstehend beschrieben.

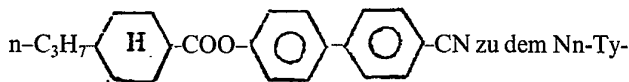
Das für die praktische Anwendung bedeutendste Flüssigkristallgemisch ist ein (Nn + N_p^s + N_p^w) Flüssigkristallgemisch aus dem Nn-Type-Flüssigkristallgemisch der Formel (18) der N_p^s -Type-Substanz gemäss der Formel (63) und der N_p^w -Type-Substanz nach der Formel (75). Beispiele für dieses Flüssigkristallgemisch sind in den Beispielen 13 bis 19 angegeben.

Die Fig. 14 zeigt die Daten des Nn + N_p^s + N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisches. Es wurde erhalten, indem die N_p^s -



die N_p^w -Type-Substanz (3)





pe-Flüssigkristall VII hinzugefügt wurde. Die Fig. 14 zeigt die Abhängigkeit der Schwellenspannung V_s (V_o , V_{sat} , V_{s2}), den Betriebsspielraum M , die Temperaturabhängigkeit ΔT , die Betrachtungswinkelabhängigkeit $\Delta\theta$ und die Schärfe γ des Flüssigkristallgemisches von dem Mischverhältnis des Nn-Type- Flüssigkristallgemisches VII und der N_p^w -Type-Substanz (f), wobei die Mengen der Substanzen (e) und (f) bei 20 Gew.-% bzw. 10 Gew.-% konstant gehalten wurden.

Aus dem oben angeführten Beispiel ist klar ersichtlich, dass wenn das Nn + N_p^s + N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisch 8 bis 25 Gew.-% der N_p^s -Type-Substanz, 20 bis 40 Gew.-% der N_p^w -Type-Substanz und wenigstens 30 Gew.-% des Nn-Type-Flüssigkristalles enthält, die Speisespannung nicht mehr als 4,5 Volt betragen muss und ein Betriebsspielraum M von wenigstens 7 erreicht wird. Mit anderen Worten heisst dies, dass ein solches Flüssigkristallgemisch sich auszeichnet für

Anzeigevorrichtungen eignet, die mit der Multiplextechnik betrieben werden.

Aus dem obenstehenden geht hervor, dass die Substanz nach der Formel (75) hervorragende Resultate ergibt. Als eine weitere bevorzugte N_p^w -Type-Substanz, hat sich die Substanz gemäss der Formel (78) erwiesen. Diese Substanz ist in den Beispielen 19 bis 21 der Tabelle 5 angeführt.

Die Kristallgemische von dem Nn + N_p^s -Type, dem Nn + N_p^w -Type und insbesondere vom Nn + N_p^s + N_p^w -Type bilden den Kernpunkt dieser Erfindung, die vorangehend im einzelnen beschrieben ist.

Es wurde auch gefunden, dass die Substanz der Formeln (77), (79) und (82) als Hilfszusätze zu den Flüssigkristallgemischen bessere Eigenschaften ergeben.

Das Beifügen einer kleinen Menge dieses Hilfszusatzes zu dem Nn + N_p^s + N_p^w -Type-Flüssigkristallgemisch ist sehr wirksam zum Beibehalten eines günstigen Wertes des NI-Punktes des Flüssigkristallgemisches und zum Reduzieren der Temperaturabhängigkeit ΔT . Dies ist durch die Beispiele 13, 14 und 22 belegt.

Tabelle 5

Beispiele Flüssigkristallgemische
Die in Klammern angeführten römischen Zahlen bezeichnen das Flüssigkristallgemisch. Die angeführten arabischen Zahlen sind die Mengen in Gew.-%

		Betriebsbedingung 1/3 Vorspannung 1/3 Wirkspannung Betriebs- spielraum M (%)	ΔT (%)	γ	$\Delta\theta$	t_r 25 °C (ms)	t_f 25 °C (ms)	MR (°C)
1	(IX) $\left\{ \begin{array}{l} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-O-} n\text{-C}_5\text{H}_{11} \text{ (33.3)} \\ n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-O-} n\text{-C}_3\text{H}_{11} \text{ (33.3)} \\ \text{CH}_3\text{O-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-} n\text{-C}_5\text{H}_{11} \text{ (33.3)} \\ n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (10)}^+ \end{array} \right\} 90$	11,0	5,8	1,15	0,880	220	140	-4-60
2	(IX) $(80 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (20)}$	9,2	4,0	1,15	0,868	235	150	-8-57
3	(IX) $(70 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (20)} + n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COS-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (10)}$	8,9	3,3	1,15	0,872	250	160	-3-64
4	(IX) $(65 + n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (25)} + n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-COS-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (10)}$	8,0	3,1	1,15	0,865	260	160	-4-62
5	(X) $\left\{ \begin{array}{l} n\text{-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-O-} n\text{-C}_3\text{H}_{11} \text{ (50)} \\ n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \bigcirc \rangle \text{-O-} n\text{-C}_3\text{H}_{11} \text{ (50)} \\ n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (10)}^+ \end{array} \right\} 90$	10,2	6,2	1,15	0,880	220	140	0-63
6	(X) $(80 + n\text{-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \bigcirc \rangle \text{-CN (20)}$	8,3	4,3	1,15	0,870	180	120	-2-56

(Fortsetzung) Tabelle 5

Beispiele	Flüssigkristallgemische Die in Klammern angeführten römischen Zahlen bezeichnen das Flüssigkristallgemisch. Die angeführten arabischen Zahlen sind die Mengen in Gew.-%	Betriebsbedingung					ΔT (%)	γ	$\Delta 0$	t_r 25 °C (ms)	t_f 25 °C (ms)	MR (°C)
		1/3 Vorspannung	1/3 Wirkspannung	Betriebs- spielraum	Speise- spannung	V_o (V)						
7	(IX) (90) + (VIII) $\left\{ \begin{array}{l} n-C_3H_7- \text{H} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \text{ (34)} \\ n-C_3H_{11}- \text{H} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \text{ (34)} \\ n-C_7H_{15}- \text{H} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \text{ (20)} \\ n-C_3H_{11}- \text{H} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN} \text{ (12)} \end{array} \right\}$ (10)	12,4	8,0				8,4	1,14	0,902	230	120	-6-64
8	(IX) (80) + (VIII) (20)	11,8	6,0				8,6	1,14	0,895	210	110	-6-64
9	(IX) (70) + (VIII) (30)	11,0	4,6				8,2	1,14	0,885	190	100	-5-65
10	(IX) (60) + (VIII) (40)	10,0	3,9				8,0	1,14	0,872	170	100	-4-65
11	(VII) $\left\{ \begin{array}{l} n-C_3H_7- \text{H} - \text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-n-C_3H_{11} \text{ (20)} \\ n-C_3H_{11}- \text{H} - \text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-n-C_3H_{11} \text{ (30)} \\ n-C_3H_{11}- \text{H} - \text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-C_2H_5 \text{ (20)} \\ CH_3O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-n-C_3H_{11} \text{ (30)} \end{array} \right\}$ (65) + $n-C_4H_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (20)}$ + $n-C_7H_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (10)}$ + $n-C_3H_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (5)}$	7,4	3,5				10,2	1,12	0,876	200	110	-3-65

Beispiele Flüssigkristallgemische
Die in Klammern angeführten römischen Zahlen bezeichnen das Flüssigkristallgemisch. Die angeführten arabischen Zahlen sind die Mengen in Gew.-%

Bei- spiele	Flüssigkristallgemische Die in Klammern angeführten römischen Zahlen bezeichnen das Flüssigkristallgemisch. Die angeführten arabischen Zahlen sind die Mengen in Gew.-%	Betriebsbedingung 1/3 Vorspannung 1/3 Wirkspannung Betriebs- spielraum M (%)	ΔT (%)	γ	Δθ	t _r 25 °C (ms)	t _r 25 °C (ms)	MR (°C)	
12	(VII) (50) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₃ H ₁₁ -  -CN (30)	7,3	2,8	9,9	1,15	0,870	220	140	-4 - 52,5
13	(VII) (45) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₃ H ₁₁ -  -CN (30) + n-C ₇ H ₁₅ -  -CN (5)	7,6	2,9	8,7	1,16	0,853	230	140	-2 - 58,3
14	(VII) (40) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₃ H ₁₁ -  -COO-  -CN (30) + n-C ₅ H ₁₁ -  -CN (10)	8,1	3,0	8,2	1,15	0,852	220	130	-5 - 64,9
15	(VII) (70) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₇ H ₁₅ -  -COO-  -CN (10)	10,7	3,3	7,9	1,13	0,881	225	120	-10 - 58
16	(VII) (60) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₇ H ₁₅ -  -COO-  -CN (20)	9,2	3,1	8,8	1,14	0,875	210	120	-15 - 56

(Fortsetzung) Tabelle 5

Beispiele	Flüssigkristallgemische Die in Klammern angeführten römischen Zahlen bezeichnen das Flüssigkristallgemisch. Die angeführten arabischen Zahlen sind die Mengen in Gew.-%	Betriebsbedingung 1/3 Vorspannung 1/3 Wirkspannung Betriebs- spielraum M (%)	ΔT (%)	γ	$\Delta 0$	t_r 25 °C (ms)	t_f 25 °C (ms)	MR (°C)
17	(VII) (50) + n-C ₄ H ₉  -COO-  -CN (20) + n-C ₇ H ₁₅ -  -COO-  -CN (30)	6,5	2,8	1,15	0,864	206	120	-15-55
18	(VII) (55) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₇ H ₁₅ -  -CN (20) + n-C ₃ H ₁₁ -  -  -CN (5) (XI) $\left\{ \begin{array}{l} \text{n-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-n-C}_3\text{H}_{11} \text{ (33.3)} \\ \text{n-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-CN (33.3)} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-CN (33.3)} \end{array} \right\} \text{ (80)}$ + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20)	9,8	3,2	1,15	0,874	210	120	-10-68
19	(XI) $\left\{ \begin{array}{l} \text{n-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-O-n-C}_3\text{H}_{11} \text{ (33.3)} \\ \text{n-C}_3\text{H}_{11}\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-CN (33.3)} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7\text{-} \langle \text{H} \rangle \text{-COO-} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{-CN (33.3)} \end{array} \right\} \text{ (80)}$ + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20)	8	3,0	1,15	0,85			-20-62
20	(XI) (70) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (30)	6	2,8	1,15	0,84			-22-60
21	(XI) (90) + n-C ₃ H ₁₁ -  -COS-  -CN (10) (VII) (50) + n-C ₄ H ₉ -  -COO-  -CN (20) + n-C ₃ H ₇ -  -COO-  -CN (10) n-C ₇ H ₁₅ -  -COO-  -CN (20) +	9	3,5	1,15	0,87			-12-72
22		10,0	3,2	1,15	0,860	210	130	-5-72

Flüssigkristallgemisch (Gew.-%)	Betriebsbe- dingung		Betriebsbe- dingung		ΔT (%)	γ	$\Delta\theta$	t_r 25 °C (ms)	t_f 25 °C (ms)	Gap (μm)	MR (°C)
	1/3 Vorspannung 1/3 Wirkspannung	1/2 Vorspannung 1/2 Wirkspannung	M (%)	V_o (V)							
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NON}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (33.3)} \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NON}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9 \text{ (66.7)} \end{array} \right\} \quad (88)$	13	4,5	21	3,9	4	1,17	0,89	150	80	11	-15-58
	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (12)}$										
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NON}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5 \text{ (33.3)} \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NON}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9 \text{ (66.7)} \end{array} \right\} \quad (75)$	11	3,1	19	2,7	6	1,17	0,89	170	100	11	-15-68
	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (25)}$										
$\text{C}_3\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (24)}$											
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (10)}$	0	3,1	8	2,7	14	1,19	0,54	250	130	11	-15-60
	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (51)}$										
$\text{C}_3\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (14)}$	$+$										
	$\text{C}_3\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN} \text{ (14)}$										

Aus der Tabelle 6 ist ersichtlich, dass die bekannten Azoxy-Flüssigkristalle einen Betriebsspielraum von wenigstens 10% aufweisen. Wie schon angeführt, besitzt dieses Material eine extrem kleine chemische Stabilität gegenüber Licht und es ist notwendig ein Filter zu benützen. Weiter besitzt dieser Flüssigkristall eine gelbe Farbe. Andererseits sind nematische Flüssigkristalle vom Biphenyl-Type, Ester-Type und Phenylcyclohexan-Type weiss, aber sie weisen andere Nachteile auf. Die Ester-Type-Flüssigkristalle beispielsweise eignen sich zum Betrieb mit niederen Spannungen, haben aber eine grosse Viskosität und ein geringes Ansprechen. Weiter ist aus der Tabelle 6 ersichtlich, dass all diese Flüssigkristalle einen kleinen Betriebsspielraum aufweisen und nicht für den Multiplexbetrieb geeignet sind. Die Biphenyl-Type und Phenylcyclohexan-Type Flüssigkristalle haben vergleichsweise einen kleinen Betriebsspielraum und sind für den Multiplexbetrieb ungeeignet. Im Gegensatz dazu sind die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische weiss und haben einen genügend grossen Betriebsspielraum was wesentlich ist für den Multiplexbetrieb.

Es wurden auch ausgedehnte Versuche über die Ausrichtung der Moleküle in den erfindungsgemässen Flüssigkristallgemischen durchgeführt um sich zu versichern, dass diese eine gute Anpassungsfähigkeit an den die Ausrichtung steuernden Film aufweisen (dies ist die erste und wichtigste Bedingung für die oben beschriebenen Flüssigkristallgemische).

Es wurde festgestellt, dass all diese Flüssigkristallgemische eine ausgezeichnete Ausrichtung zusammen mit einem schräg aufgedampften SiO-Film, einem gebürsteten organi-

schen Polymerfilm und einer gebürsteten Kohlenstoffschicht ergeben.

Es hat sich bei der Verwendung der erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische als nützlich erwiesen, wenn zum Erzielen von ausgezeichneten Wirkungen, wie das Unterdrücken von der Rotation zuzuschreibenden Bereichen durch weiteres Hinzufügen einer entsprechenden Menge eines gewissen Zusatzes. Solche Zusätze sind beispielsweise cholesterische Flüssigkristalle, wie Cholesterinchlorid und Cholesterinnonoat, und optisch aktive Substanzen wie *l*-Methanol und 4'-(2''-Methylbutyroxy)-4-cyano-biphenyl.

«Phasenübergangs-Typegemische» können durch Hinzufügen von solchen optisch aktiven Substanzen in grösseren Mengen erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische können durch Hinzufügen von Farbstoffen zum Erzielen von farbigen Anzeigeeffekten verwendet werden. Sie sind ebenfalls sehr nützlich als Flüssigkristallgemische für einen Feldeffektbetrieb, bei dem das Lichtbrechungsvermögen eines Flüssigkristalls durch ein elektrisches Feld geändert wird.

Aus der obigen Beschreibung ist klar erkennbar, dass die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische weiss sind und sich für Anzeigevorrichtungen eignen. Da diese Gemische gegenüber Licht widerstandsfähig und chemisch stabil sind, stellen sie Flüssigkristallgemische dar, die eine hohe Zuverlässigkeit aufweisen. Weil diese Flüssigkristallgemische einen breiteren Betriebsspielraum aufweisen als bisher bekannte weisse Materialien für den Multiplexbetrieb, sind die erfindungsgemässen Flüssigkristallgemische bestens geeignet um in Flüssigkristallanzeigevorrichtungen verwendet zu werden.

Fig. 1

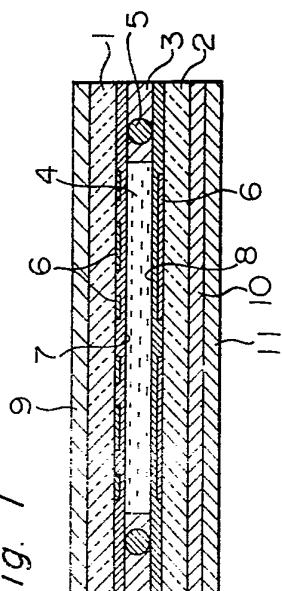


Fig. 2

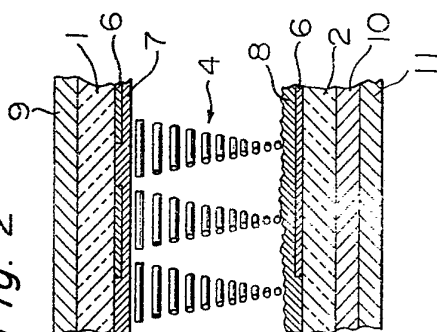


Fig. 4

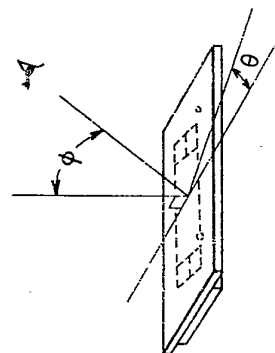


Fig. 3

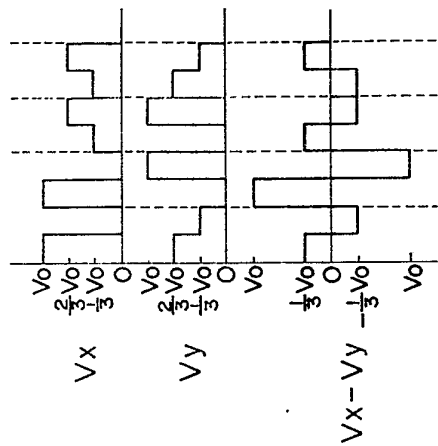


Fig. 5

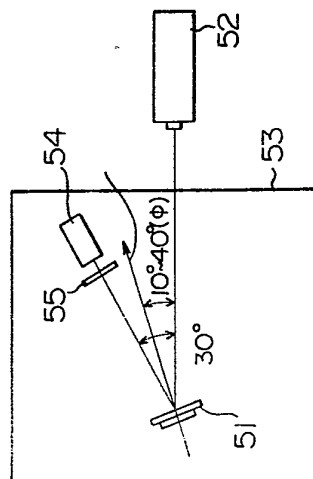


Fig. 6

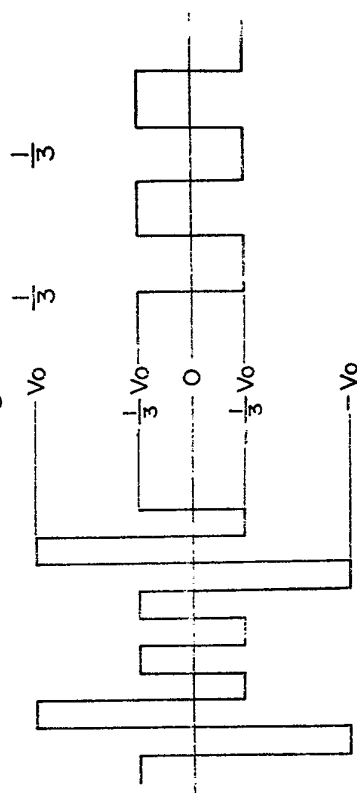


Fig. 7

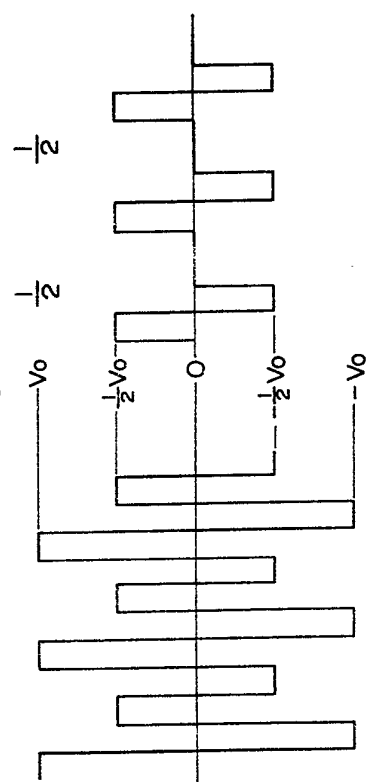


Fig. 8

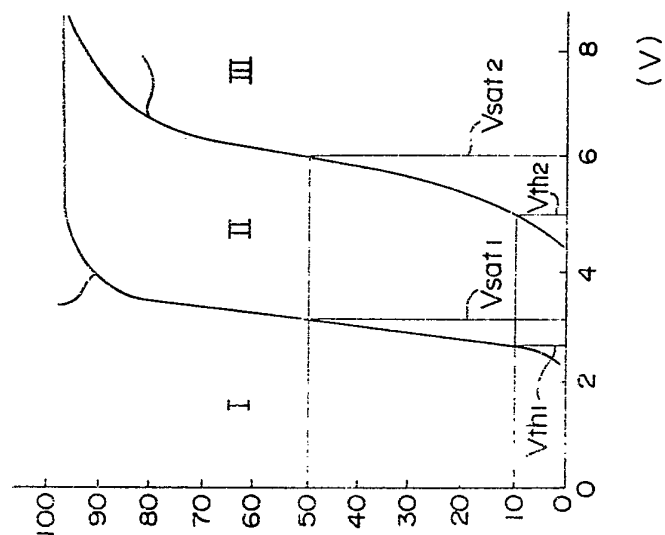


Fig. 9

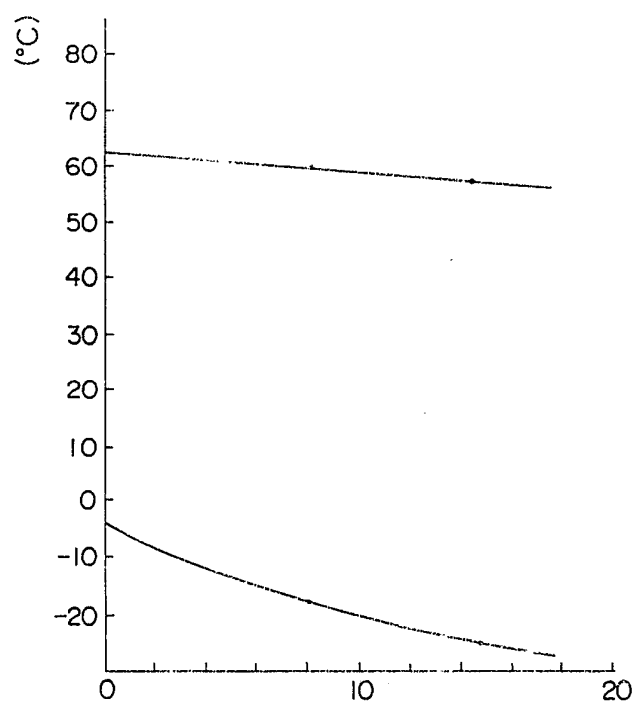


Fig. 10

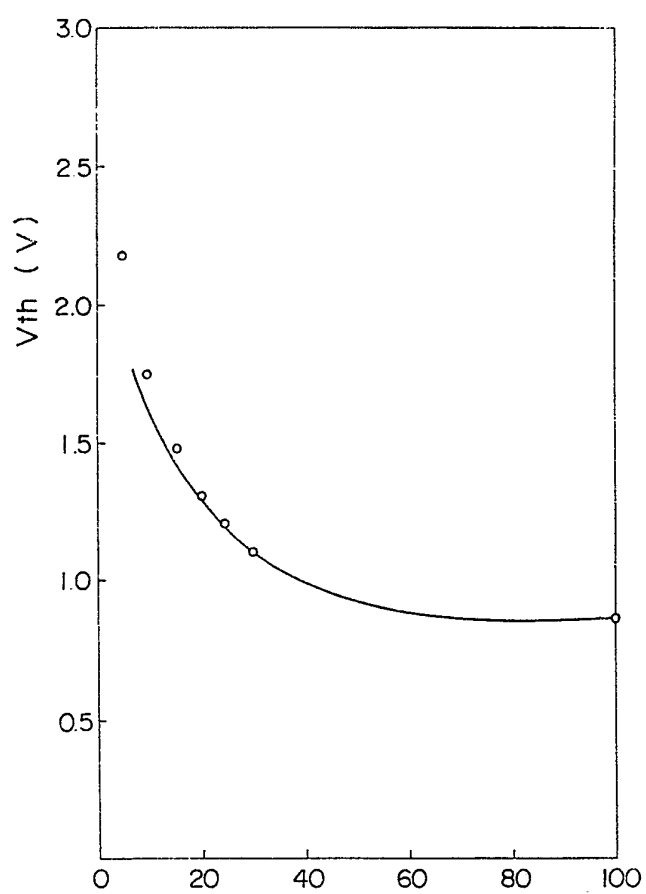


Fig. 12

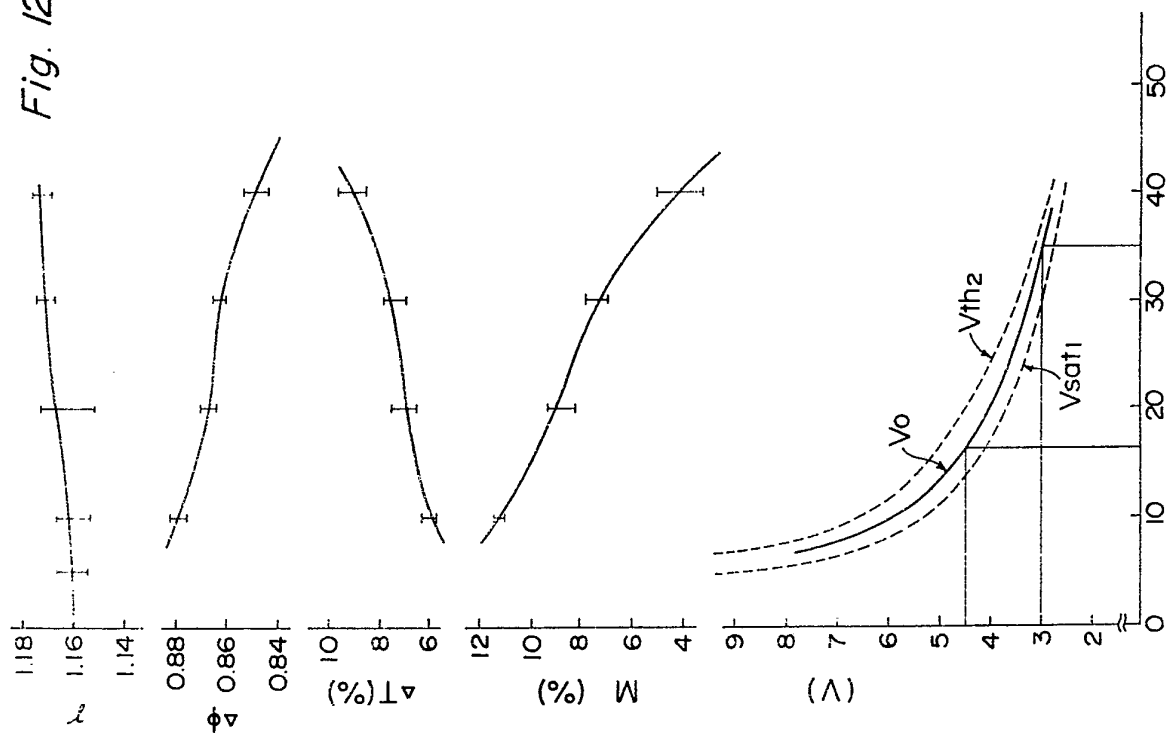


Fig. 11

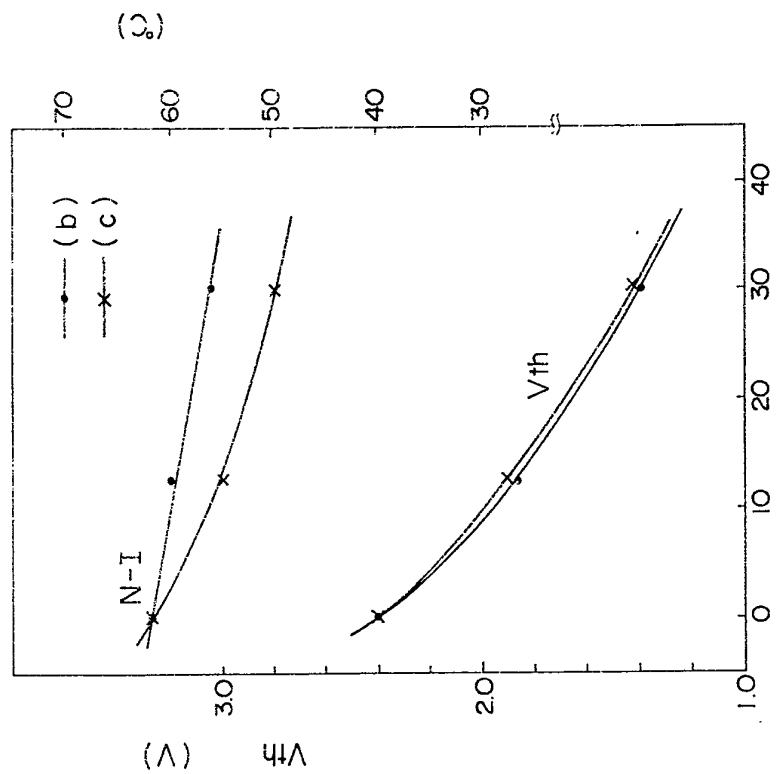


Fig. 13

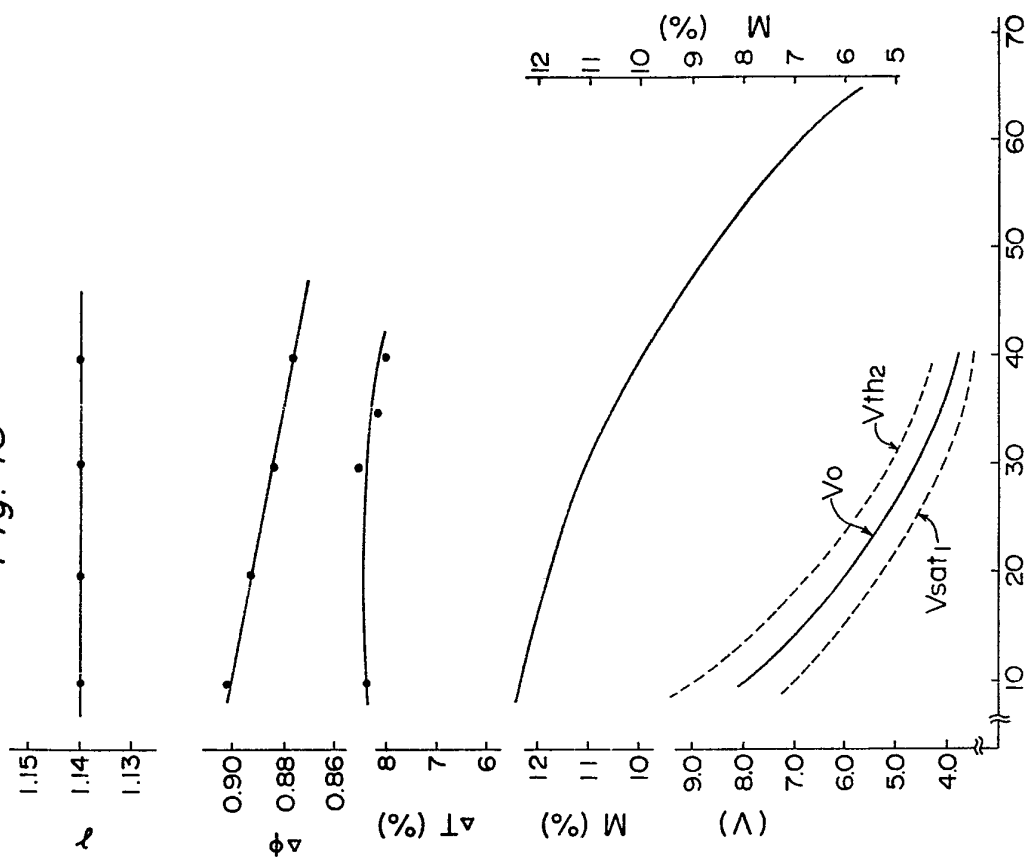


Fig. 14

