

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 19/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01140657.7

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1253530C

[22] 申请日 2001.9.20 [21] 申请号 01140657.7

[30] 优先权

[32] 2000.9.21 [33] DE [31] 10047091.2

[71] 专利权人 默克专利股份有限公司

地址 联邦德国达姆施塔特

[72] 发明人 小岛昭博 岛野文男

审查员 张涸静

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜京英

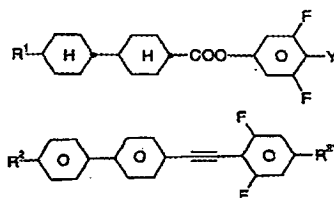
权利要求书 6 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

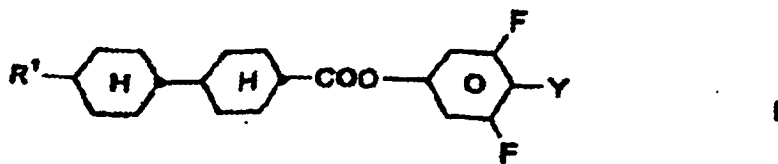
液晶混合物

[57] 摘要

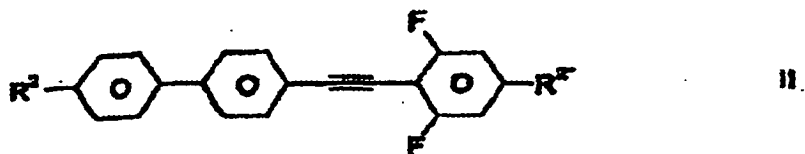
本发明涉及 TN 和 STN 液晶显示器以及应用于其中的向列液晶混合物，其特征在于它们包含一种或多种式 I 化合物，和一种或多种式 II 化合物，其中， R^1 、 R^2 、 R^{2*} 和 Y 如权利要求 1 中所定义。



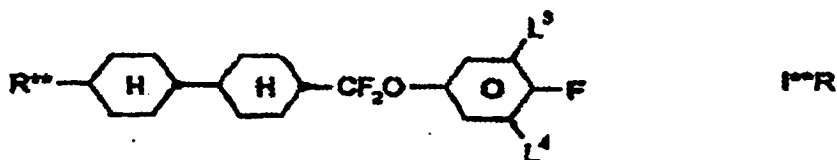
1. 向列液晶混合物，其特征在于它包含一种或多种式 I 化合物



一种或多种式 II 化合物



和一种或多种式 I''R 化合物



其中各个基团具有下述含义：

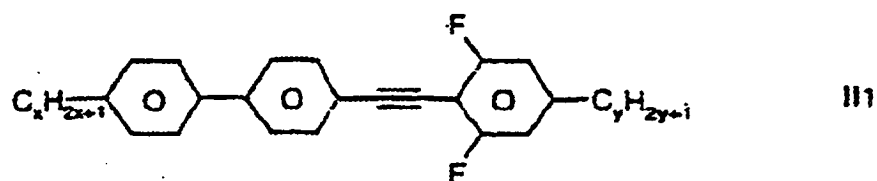
R¹、R²、R²'和 R''各自独立地代表任选氟代的具有至多 12 个碳原子的烷基、烷氧基、烯基或烯氧基，另外，其中，一个或两个非相邻的 CH₂ 基团可以被—O—、—CH=CH—、—CO—、—OCO—或—COO—以氧原子互相不直接键连的方式取代，

Y 是氟、氯、OCF₃、OCHF₂或 OCHF₂CF₃，以及

L³和 L⁴各自独立地是 H 或 F。

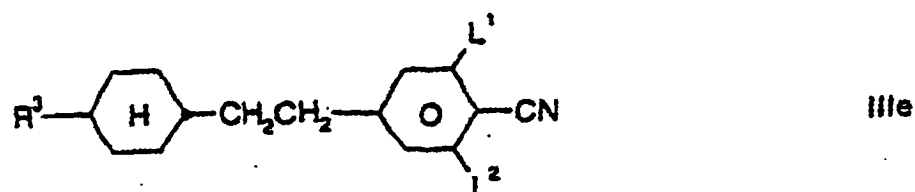
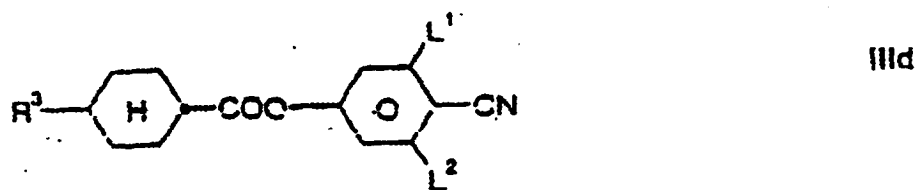
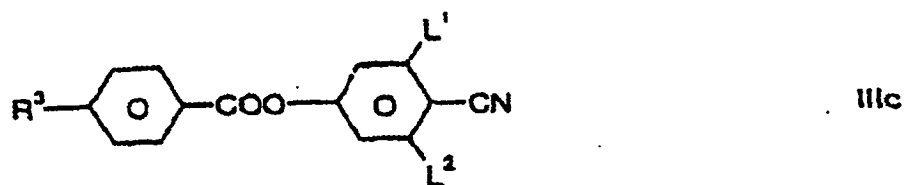
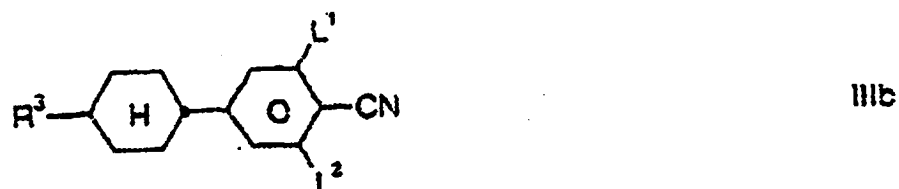
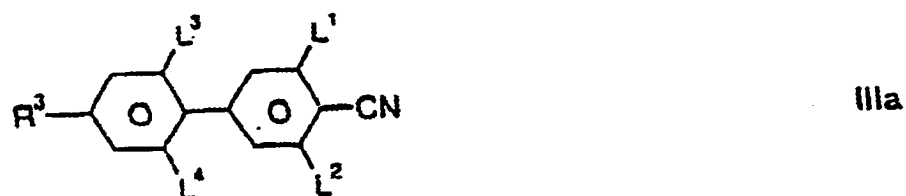
2. 根据权利要求 1 的向列液晶混合物，其特征在于式 I 中的 Y 为氟。

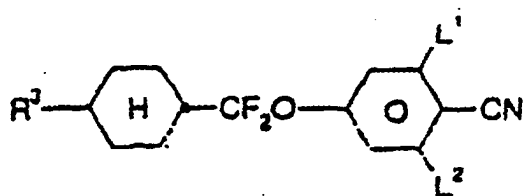
3. 根据权利要求 1 或 2 的向列液晶混合物，其特征在于它包含式 II 1 化合物



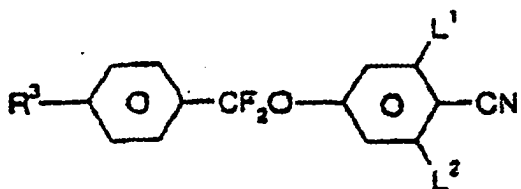
其中, x 和 y 各自独立地为 1-10, 而 $x+y \leq 10$ 。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的向列液晶混合物, 其特征在于它还包含一种或多种式 IIIa-IIIj 的化合物

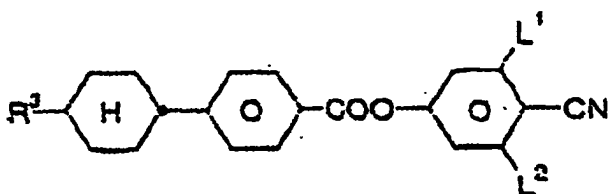




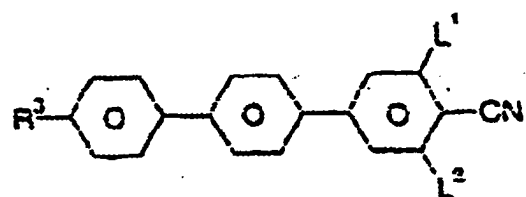
III f



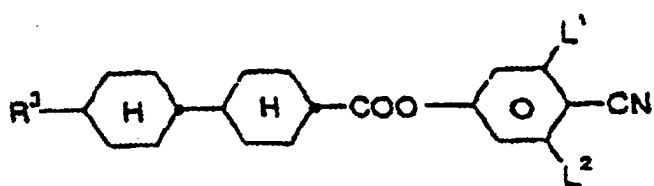
III g



III h



III i

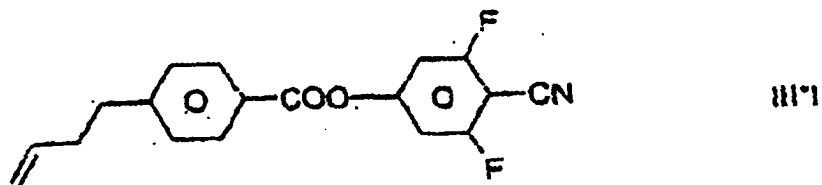
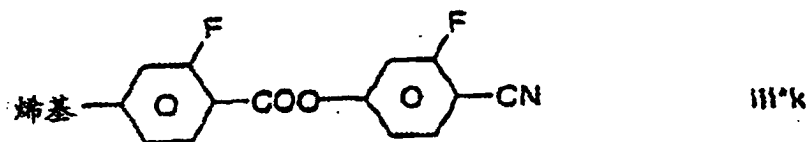
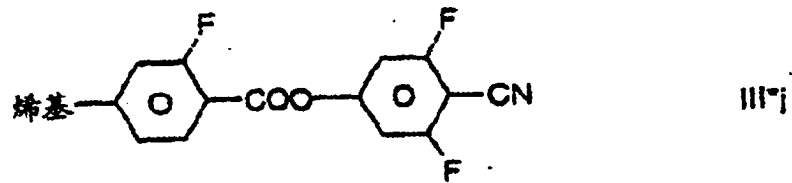
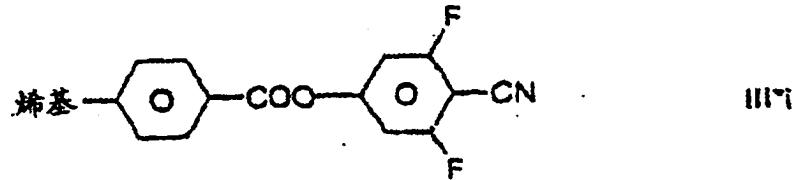


III j

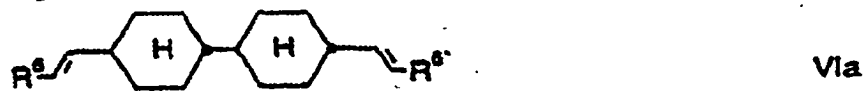
其中, R^3 如 R^1 所定义, L^{1-4} 彼此独立地代表 H 或 F。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的向列液晶混合物, 其特征在于它包

含一种或多种式 III'i-III'l 的化合物

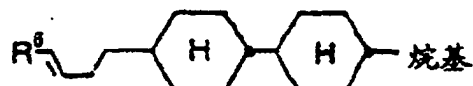


6. 根据权利要求 1-5 任一项的向列液晶混合物, 其特征在于它还包含一种或多种式 VIa-VIe 的化合物





Vlc



Vld



Vle

其中,

R^6 和 $R^{6'}$ 彼此独立地代表 H、 CH_3 、 C_2H_5 或 $n-C_3H_7$,

烷基是具有 1—7 个碳原子的直链烷基。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的向列液晶混合物, 其特征在于式 I''R 中的 L' 和 L' 为 F。

8. TN 和 STN 液晶显示器, 具有:

- 两个外极板, 其同框架一起形成液晶单元,
 - 放置在该单元中的正介电各向异性的向列液晶混合物,
 - 在外极板内侧的具有取向层的电极层,
 - 在外极板表面处的分子的长轴和外极板形成的 $0-30^\circ$ 的预倾角
- 和
- 液晶单元中液晶混合物在取向层之间的 $22.5-600^\circ$ 的扭曲角,
 - 向列液晶混合物, 由以下组成:

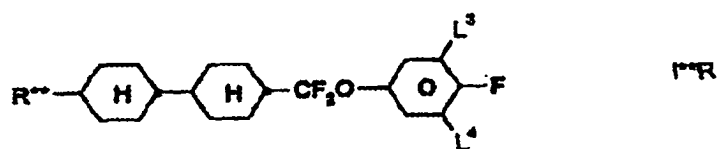
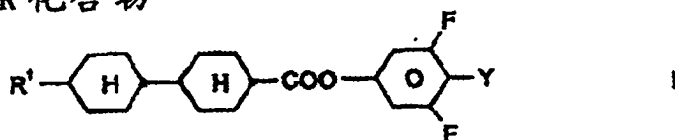
a) 15—75%重量的由一种或多种介电各向异性大于+1.5 化合物组成的液晶组分 A;

b) 25—85%重量的由一种或多种介电各向异性为 $-1.5-+1.5$ 的化合物组成的液晶组分 B;

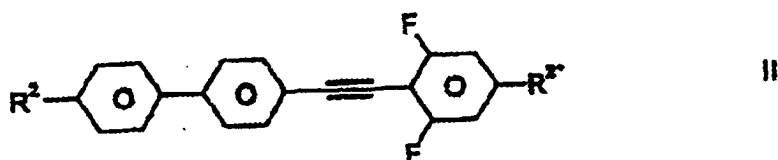
c) 0—20%重量的由一种或多种介电各向异性小于 -1.5 化合物组成的液晶组分 D;

d) 如果需要, 旋光活性组分 C, 其量使得层厚度 (除去外极板) 与手性向列液晶混合物的自然螺距之比为 0.2—1.3,

其特征在于, 该液晶混合物的组分 A 包含至少一种式 I 化合物和至少一种式 I''R 化合物



和该液晶混合物的组分 B 包含至少一种式 II 化合物,



其中, R^1 、 R^2 、 R^{2*} 、 R'' 、 Y 、 L^3 和 L^4 如权利要求 1 中所定义。

液晶混合物

本发明涉及响应时间短、陡度大、角度依赖性好的扭曲和超扭曲向列(TN和STN)液晶显示中的液晶混合物,以及特别是它们的用途。

TN显示是已知的,例如 M. Schadt 和 W. Helfrich, 《应用物理通信》 Appl. Phys. Lett., 18, 127 (1971)。STN显示是已知的,可提及的例子有: EP 0 131 216 B1; DE 34 23 993 A1; EP 0 098 070 A2; M. Schadt 和 F. Leenhouts, 《第 17 届 Freiburg 液晶会议》 17th Freiburg congress on Liquid Crystals(8. -10.04.87); K. Kawasaki 等, SID 87 Digest 391(20.6); M. schadt 和 F. Leenhouts, SID 87 Digest 372(20.1); K. Katoh 等, 《日本应用物理杂志》 Japanese Journal of Applied Physics, 第 26 卷, No. 11, L 1784-L1786 (1987); F. Leenhouts 等, 《应用物理通信》 Appl. Phys. Lett., 50 (21), 1468 (1987); H. A. Van Sprang 和 H. G. Koopman, 《应用物理杂志》 J. Appl. Phys. 62 (5), 1734 (1987); T. J. Scheffer 和 J. Nehring, 《应用物理通信》 45 (10), 1021 (1984), M. Schadt 和 F. Leenhouts, 《应用物理通信》 50 (5), 236 (1987) 以及 E. P. Raynes, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters Vol. 4 (1), 1-8 页(1986)。此处所用术语 STN 包括扭曲角为 $160-360^{\circ}$ 的任何相对高的扭曲显示元件。例如 Waters 等人的显示元件。(C. M. Waters 等, Proc. Soc. Inf. Disp. (New York) (1985) (3rd Intern. Display Conference, Kobe, Japan), STN-LCDs (DE-A 35 03 259), SBE-LCDs (T. J. Scheffer and J. Nehring, 《应用物理通信》 Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1021), OMI-LCDs (M. Schadt 和 F. Leenhouts, 《应用物理通信》 Appl. Phys. Lett. 50 (1987), 236, DST-LCDs (EP-A 0 246 842) 或 BW-STN-LCDs (K. Kawasaki 等., SID 87 Digest 391 (20.6))。

同标准的 TN 显示相比, STN 显示的重要优点在于极大地改善了电光特性线(electro-optical characteristic line)的陡度,从而改善了对比度,并且极大地降低了对比度的角度依赖性。

响应时间非常短的 TN 和 STN 显示特别有意义(特别是在相对低的温度时)。为了缩短响应时间,迄今通常可使用具有相对高蒸气压的单相转变的添加剂来优化液晶混合物的转动粘度 ν_{20} 。然而所获得的响应时间对有些应用是不充分的。

根据本发明,在显示中要取得陡的电光特性线,液晶混合物应有相对大的弹性常数比 K_{33}/K_{11} 和相对小的 $\Delta\epsilon/\epsilon_{\perp}$ 值, $\Delta\epsilon$ 指介电各向异性, $\epsilon_{\perp}$ 指垂直于分子长轴的介电常数。

除优化对比度和响应时间之外,这类混合物还应满足下述的另外的重要要求:

1. 宽的 d/p 窗口
2. 长期的化学稳定性高
3. 高电阻
4. 阈电压的低频和低温度依赖性

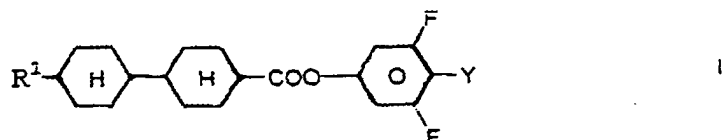
已取得的参数结合还远远达不到要求,特别是当运用于高多重度(high multiplex)的 STN 显示(具有约 1/400 的多重率(multiplex rate))时,对于低和中等多元的 STN 显示(分别具有约 1/64 和 1/16 的多重率)和 TN 显示也达不到要求。在某些情况下这可以归因于材料的参数以相反的方式影响不同的要求。

因此,对于液晶混合物、特别是满足上述要求的响应时间非常短而与此同时工作温度范围又大、特性线陡度高、对比度的角度依赖性好和阈电压低的用于 TN 和 STN 显示的液晶混合物来说,仍然存在着巨大需求。

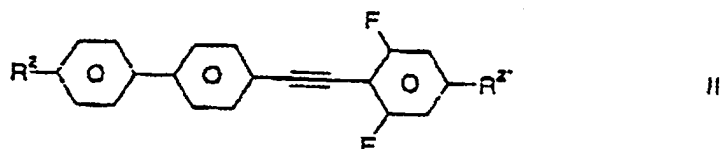
本发明的目的是提供没有上述缺点或只在很少程度上具有上述缺

点的 TN 和 STN 显示 (display), 同时该显示的响应时间短 (特别是在低温下), 并且陡度大。

现已发现通过使用包含一种或多种式 I 化合物



和一种或多种式 II 化合物的向列型液晶混合物可以实现上述目的。



其中, 各基团具有下文所述的含义

R^1 、 R^2 和 R^{2+} 各自独立地代表任选氟代的具有至多 12 个碳原子的烷基、烷氧基、烯基或烯氧基, 另外, 其中, 一个或两个非相邻的 CH_2 基团可以被 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCO-$ 、或 $-COO-$ 以氧原子不直接键连的方式取代, 以及

Y 是氟、氯、 OCF_3 、 $OCHF_2$ 或 $OCHFCl$ 。

根据本发明, 在用于 TN 和 STN 显示的混合物中使用式 I 和式 II 化合物可导致

- 电光特性线陡度大
- 阈电压的温度依赖性低
- 响应时间非常快, 特别是在低温下。

式 I 和式 II 化合物极大地缩短了 TN 和 STN 混合物的响应时间, 而且同时增加了电光特性线的陡度和保持了阈电压的低温度依赖性。

此外, 本发明混合物的突出优点在于
— 粘度低,

- 阈电压和工作电压低, 以及
 - 在低温显示中存储时间长。
- 而且, 本发明涉及以下的液晶显示器:
- 两个外极板 (outer plates), 其同框架一起形成单元 (cell),
 - 放置在该单元中的正介电各向异性的向列型液晶混合物
 - 外极板内侧的带取向层的电极层,
 - 在外极板表面处的分子的长轴 (longitudinal axis) 和外极板形成的 $0-30^\circ$ 的预倾角,
 - 液晶单元中液晶混合物在取向 (alignment) 层之间的 $22.5-600^\circ$ 的扭曲角。

其特征在于, 它包含一种液晶混合物, 该液晶混合物含有至少一种式 I 化合物和至少一种式 II 化合物。

在本发明的特别优选实施方案中, 该液晶混合物包含:

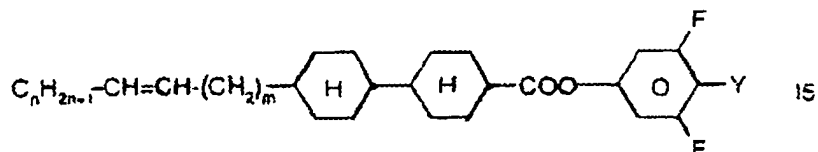
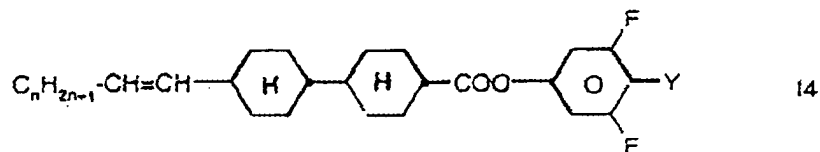
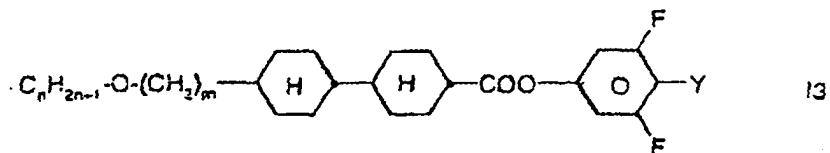
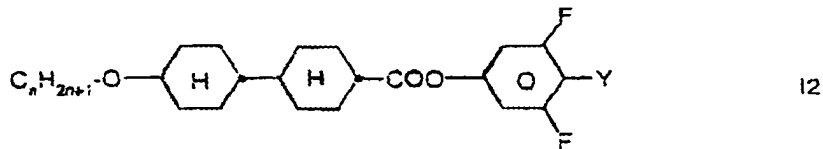
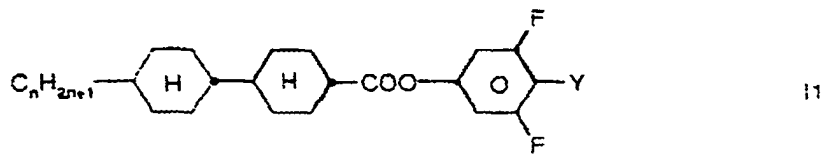
- 由以下成分组成的向列液晶混合物
 - a) 15—75%重量的由一种或多种介电各向异性大于+1.5 化合物组成的液晶组分 A;
 - b) 25—85%重量的由一种或多种介电各向异性为 $-1.5-+1.5$ 的化合物组成的液晶组分 B;
 - c) 0—20%重量的由一种或多种介电各向异性小于 -1.5 化合物组成的液晶组分 D; 以及
 - d) 如果需要, 可加入旋光活性组分 C, 其量使得层厚度 (除去外极板 (separation of the outer plates)) 与手性向列液晶混合物的自然螺距 (natural pitch) 之比为 $0.2-1.3$

其中, 组分 A 包含至少一种式 I 化合物, 以及组分 B 包含至少一种式 II 化合物。

本发明也涉及用于 TN 和 STN 显示器, 特别是低-和中-多元 STN 显

示器的相应的液晶混合物。

尤其是，式 I 包含式 I 1-I 5 化合物



其中，n 为 1-10，m 为 1-5，而 $m+n \leq 10$

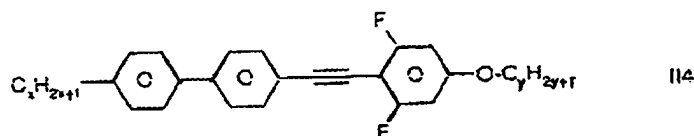
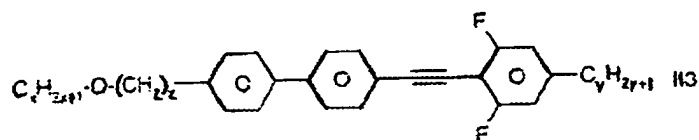
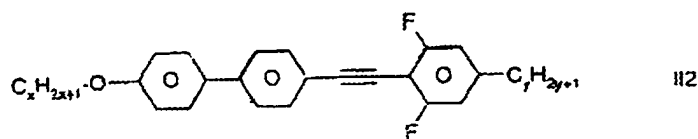
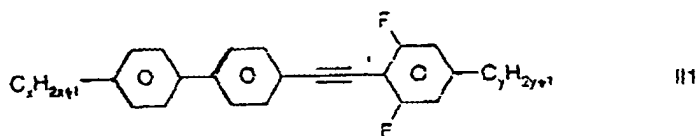
在式 I 化合物中，Y 代表 F，也可为 OCF_3 ，m 优选 0，也可 1 或 2。

根据本发明，特别优选包含至少一种式 I 1 和/或式 I 4 化合物的 TN 和 STN 显示器，在每一种情况下更优选包含至少一种式 I 1 化合物。

在式 I 4 和式 I 5 中，烯基优选为具有 2-7 个碳原子的 1E-烯基或 3E-烯基

式 I 化合物在液晶混合物中的比例为 2.0-30%重量、优选 5.0-25%重量，特别优选 5.0-20%重量。

优选的式 II 化合物尤其包括式 II 1-II 4 化合物。



其中, x 和 y 各为 1—10, 而 $x+y \leq 10$, z 为 1—5.

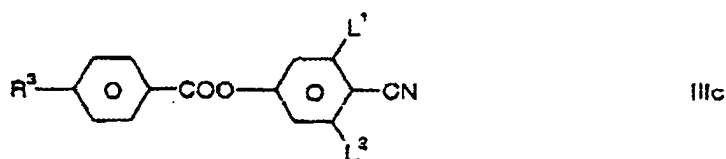
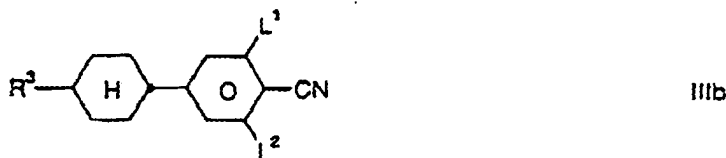
式 II 1 化合物是特别优选的。本发明的液晶混合物优选包括一种或两种式 II 化合物, 特别是式 II 1 化合物。

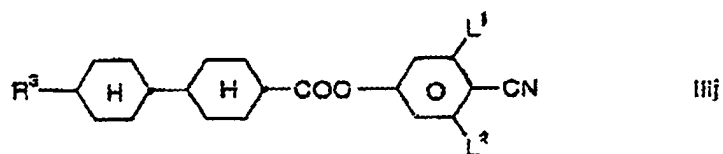
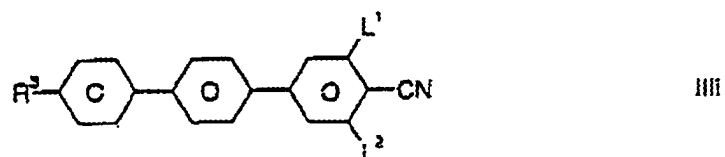
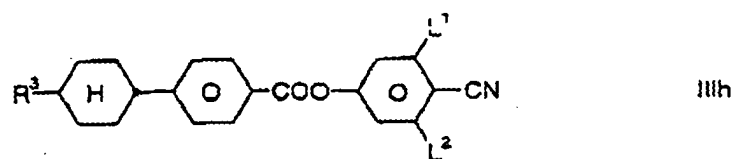
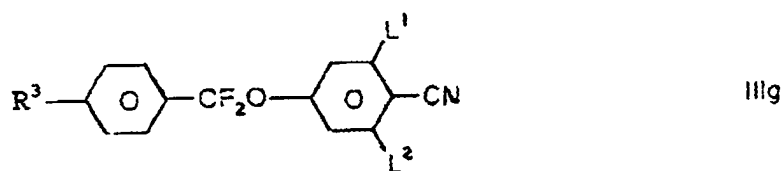
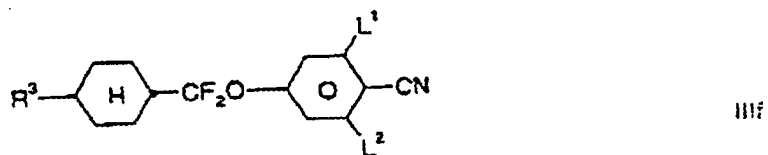
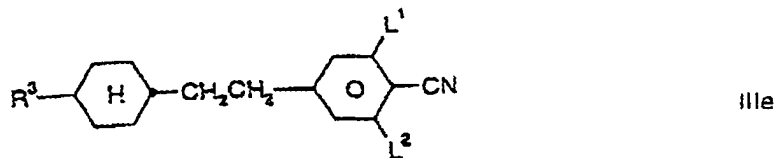
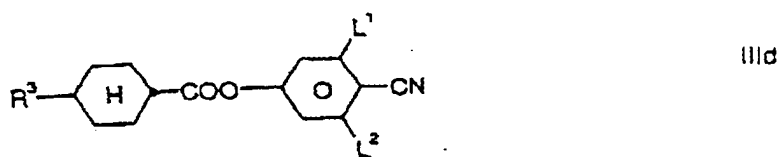
式 II 化合物在液晶混合物中的比例优选为 5—30%重量, 特别优选 8—20%重量。

介电各向异性大于 1.5 的式 I 1 和 I 5 化合物应用作上文定义的组分 A。
非极性的式 II 化合物介电各向异性为 -1.5 — $+1.5$ 应用作上文定义的组分 B。

根据本发明, 在液晶混合物中使用式 I 化合物导致特别低的旋转粘度, 并使得 TN 和 STN 显示陡度大、响应时间快(特别是在低温下)。

除包括一种或多种式 I 化合物外, 组份 A 优选包含一种或多种下式 III a—III j 所示的氰基化合物。

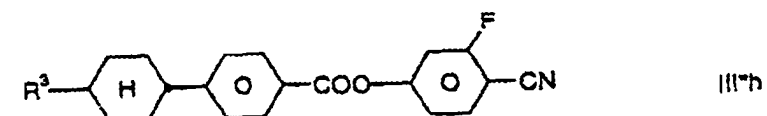
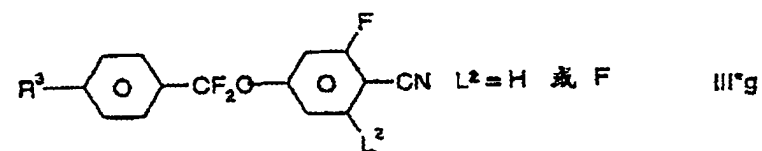
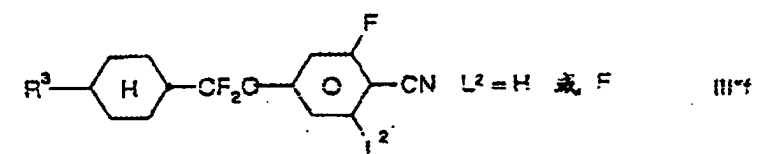
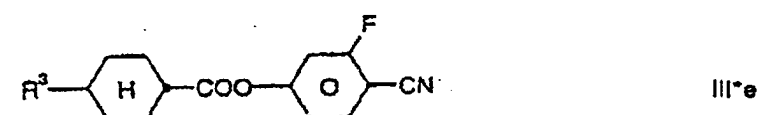
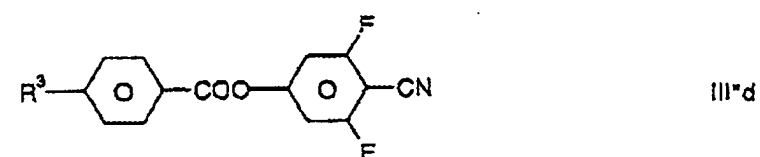
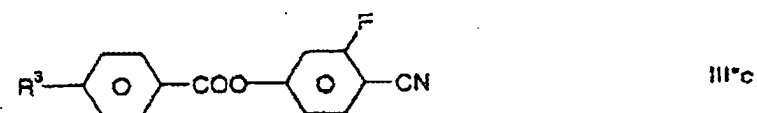
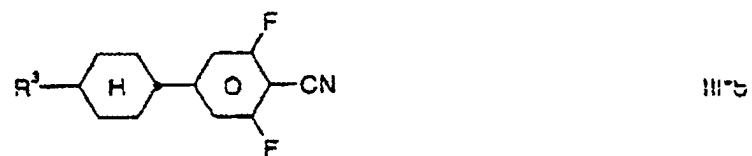




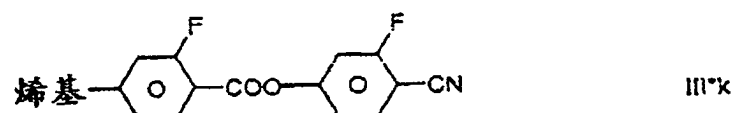
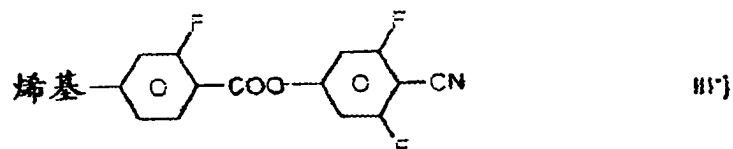
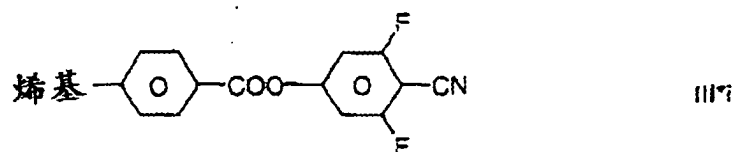
其中, R^3 如上述式 I 中 R^1 所定义, L^1-L^4 各自独立地代表氢或氟。这些化合物中的 R^3 优选代表具有至多 8 个碳原子的烷基、烯基或烷氧基。

尤其优选包含一种或多种式 III b、式 III c 和式 III f (特别是其中 L^1 和/或 L^2 为氟) 化合物的液晶混合物。如下列各式所示的化合物是特别

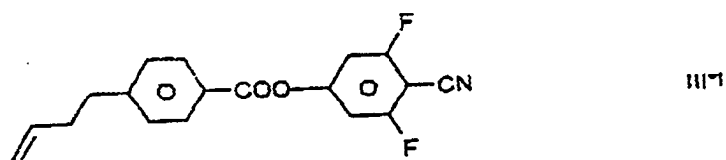
优选的.



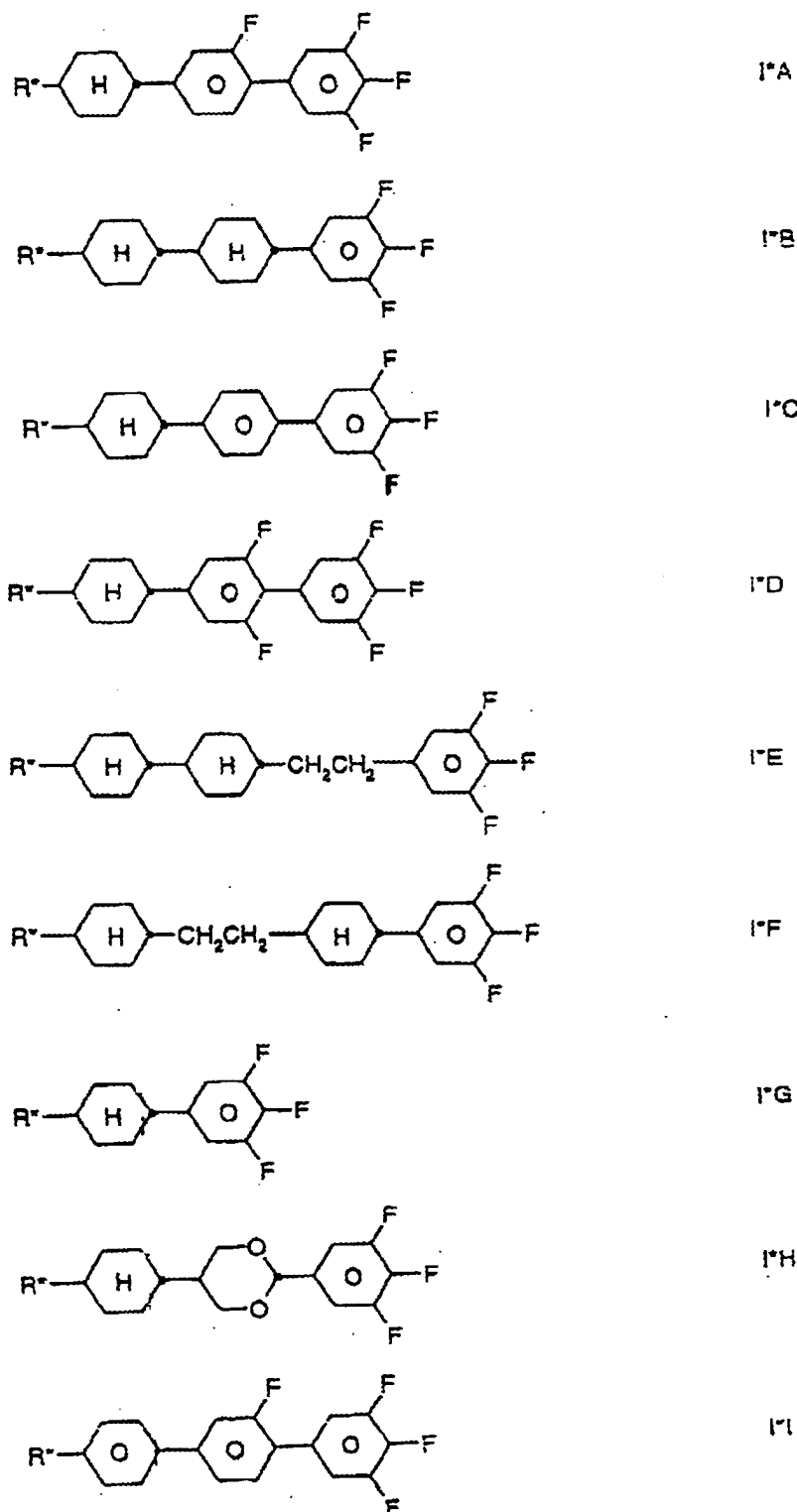
此外, 还优选如下各式所示的化合物:



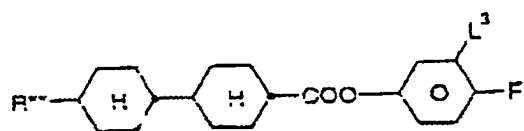
其中，烯基优选为具有至多 6 个碳原子的 1E-或 3E-烯基
此处，特别优选式 III*1 化合物



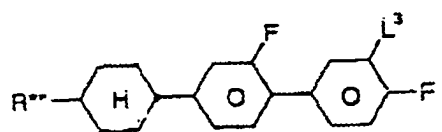
除包括一种或多种式 I 化合物外，组份 A 优选包含一种或多种式
I'A-I'I 的 3、4、5-三氟苯基化合物



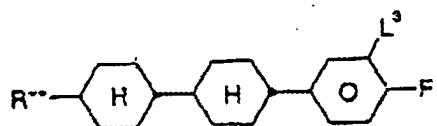
以及, 如果需要, 一种或多种包含极性端基的式 I'A— I'S 化合物。



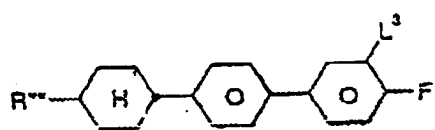
I''A



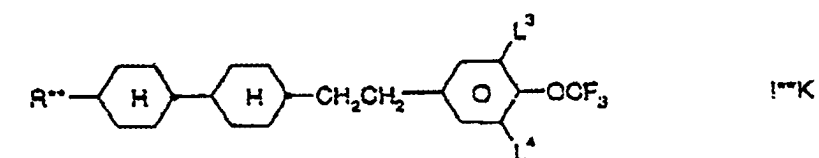
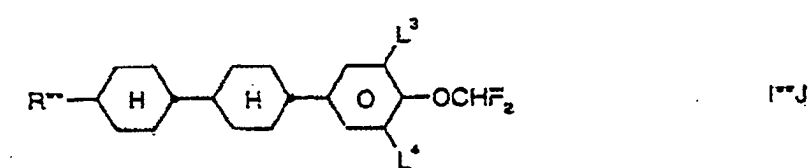
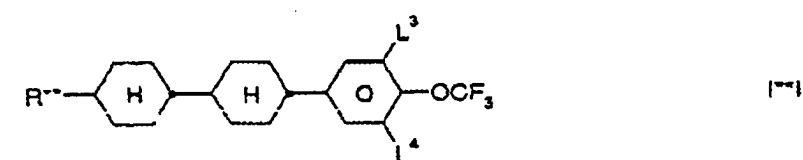
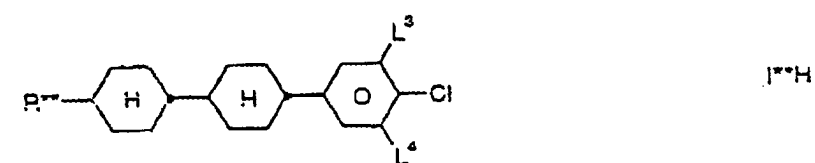
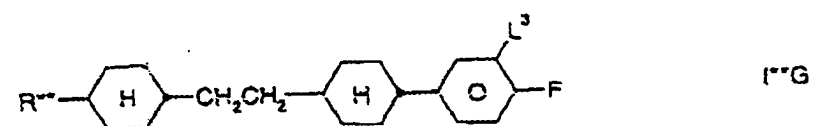
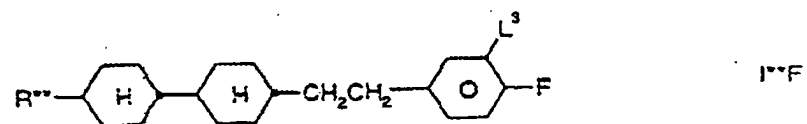
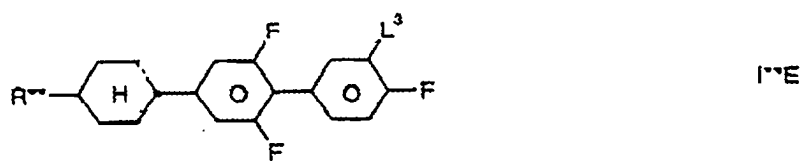
I''B

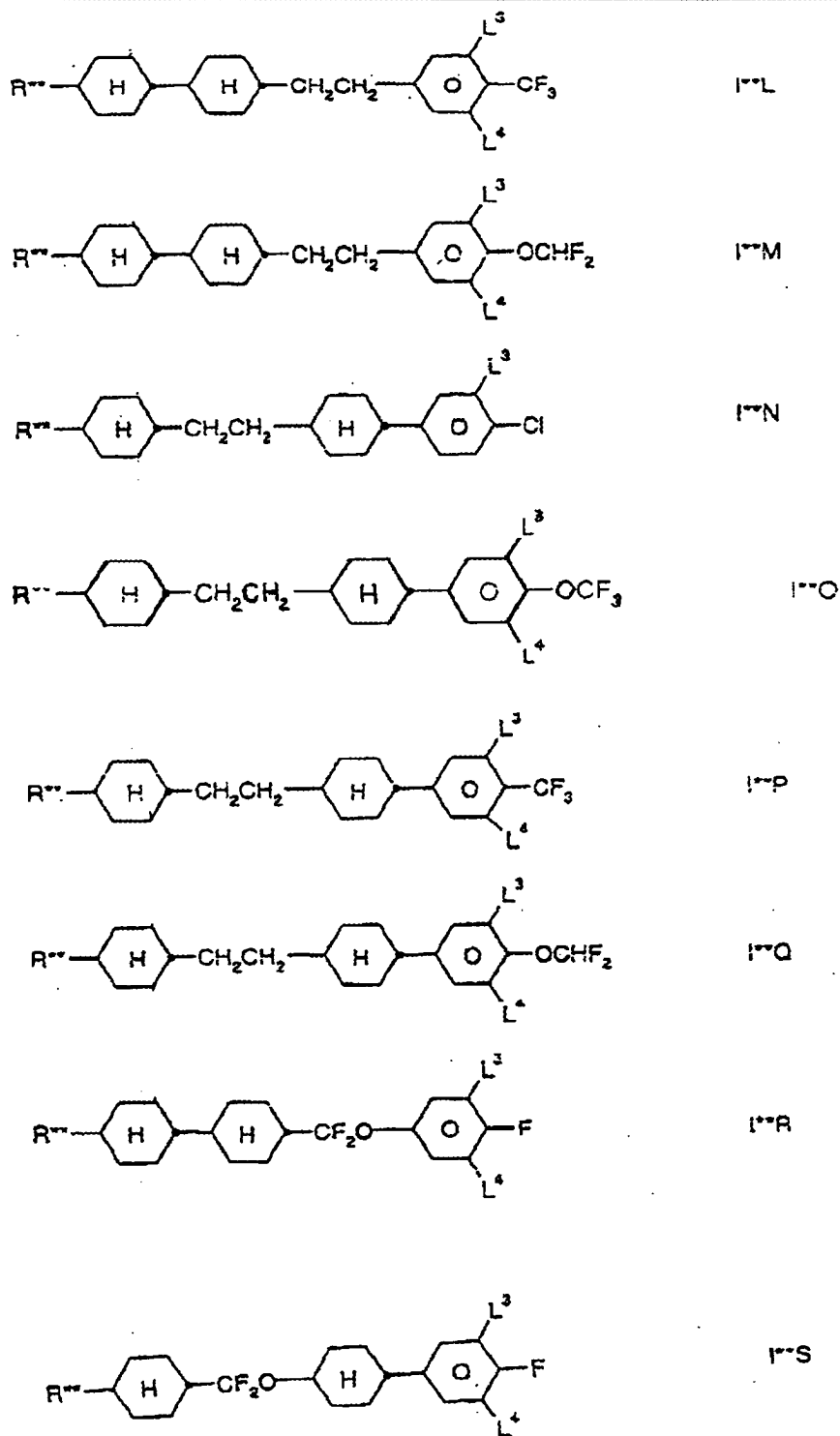


I''C



I''D





其中, R^{**} 如式 I 中 R^1 所定义, L^3 和 L^4 各自独立地代表氢或氟。这些化合物中的 R^{**} 特别优选为具有至多 8 个碳原子的烷基、烯基或烷氧

基。

可用于本发明的 TN 和 STN 显示器 (TN and STN displays) 的式 I、I'A-I'H、I''A-I''S、II 和 III 及它们的亚式 (sub-formulae) 的各化合物以及其它的化合物是已知的或者可通过类似于已知化合物的方法制备。

式 I 化合物的粘度低,特别是旋转粘度低,弹性常数比 K_{33}/K_{11} 比值低,因此导致在显示器中响应时间短,同时高介电各向异性的式 II a 化合物的存在 (特别是当浓度增大时) 导致阈电压降低。

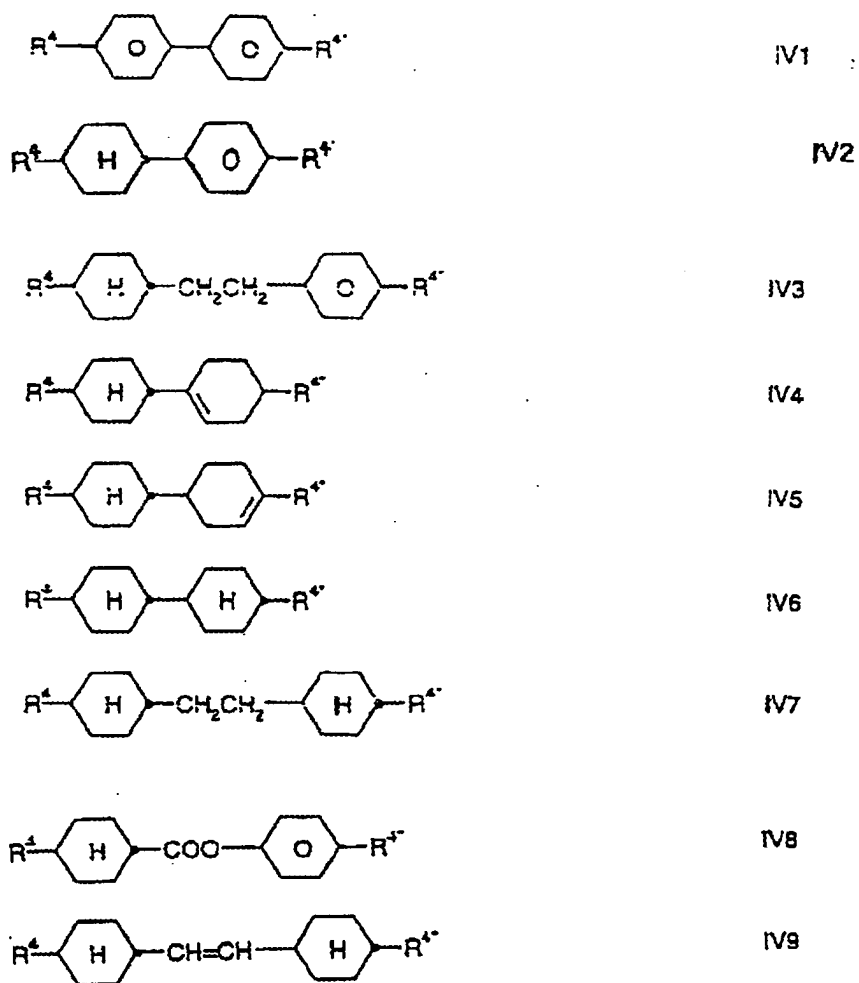
优选的液晶混合物包含一种或多种组分 A 的化合物,其所占比例优选为 15—75%、特别优选为 20%—65%。这些化合物的介电各向异性 $\Delta \epsilon \geq +3$ 、优选 $\Delta \epsilon \geq +8$ 、特别优选 $\Delta \epsilon \geq +12$ 。

进一步优选的化合物包含:

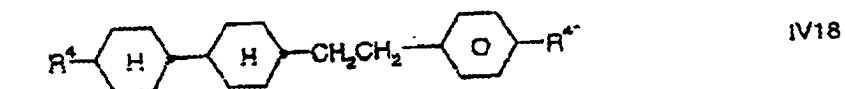
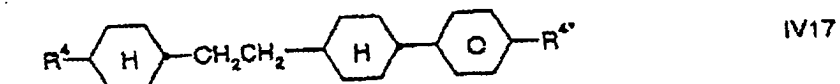
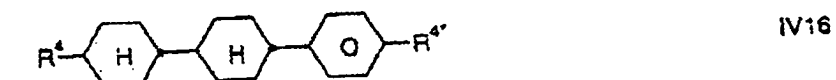
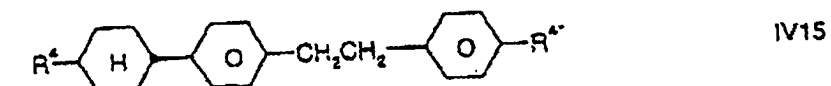
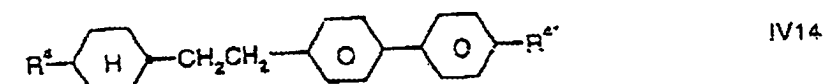
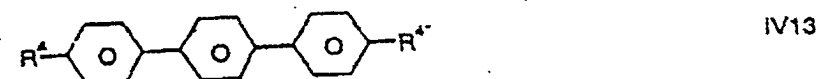
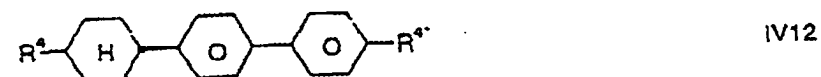
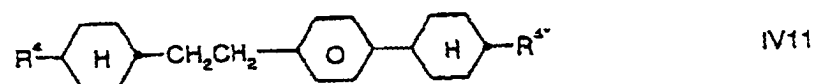
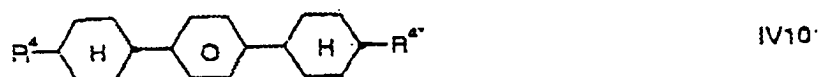
- 一种或多种,特别是一种或 2 至 4 种式 I 化合物,
- 一种或二种式 I1 化合物,
- 一种或多种,特别是一种或 2 种式 II 化合物,
- 一种或多种,特别是 2 至 5 种其中 L^1 和 L^2 为氟的式 III b 或 III c 化合物,
- 不存在其中 L^1 和 L^2 为氢的式 III b 化合物。

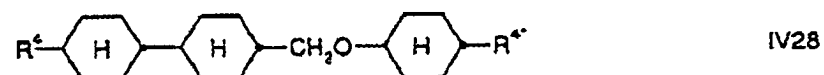
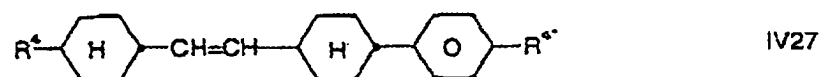
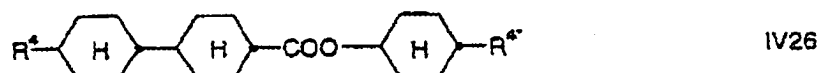
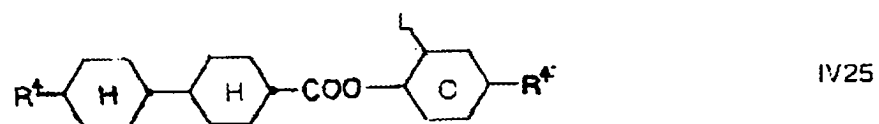
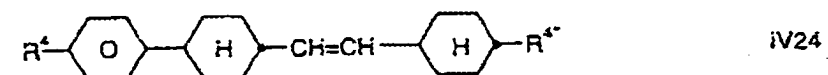
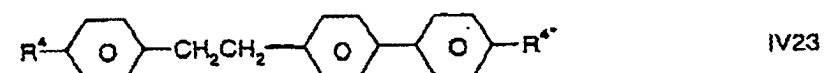
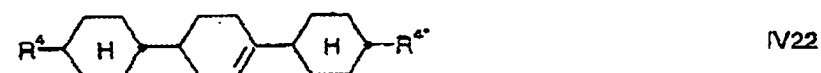
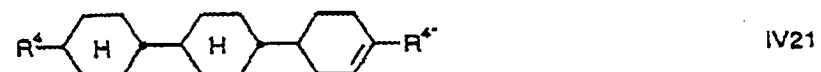
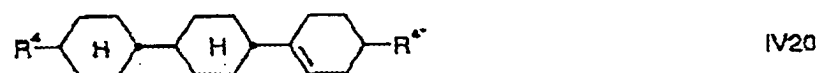
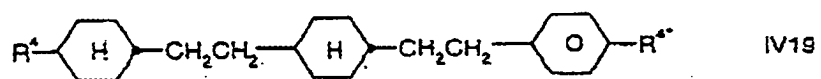
优选的液晶混合物包含一种或多种组分 B 的化合物,其所占比例优选为 25—85%。组分 B 的化合物特征尤其在于它们的旋转粘度 γ_1 值低。

除包括一种或多种式 II 化合物外,组分 B 优选包含一种或多种选自下式 IV 1 - IV 9 双环化合物的化合物

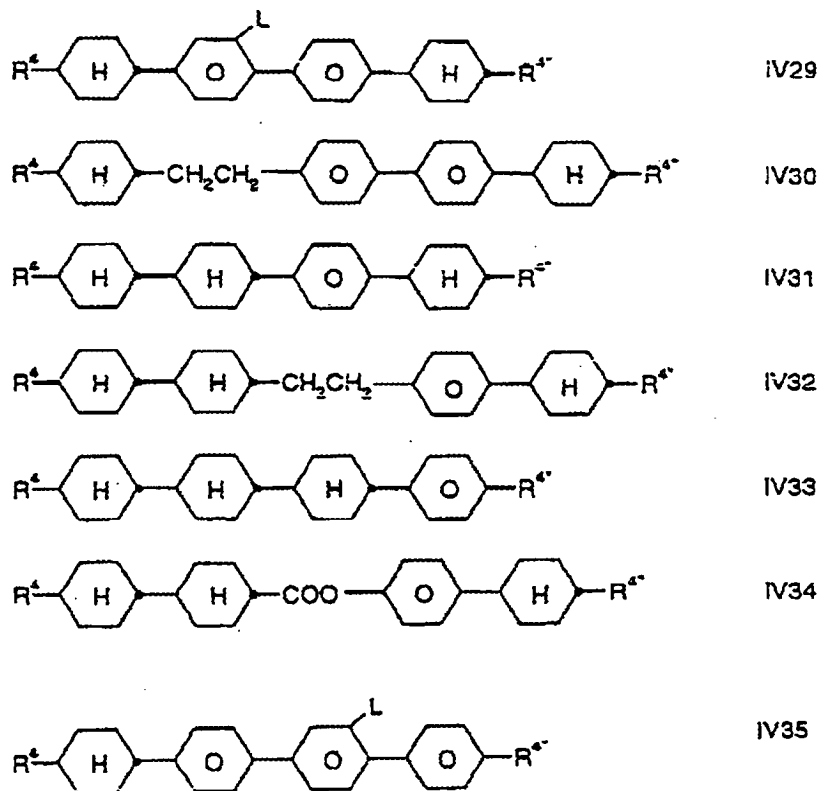


和/或一种或多种选自式IV 10 - IV 28 三环化合物的化合物





和/或一种或多种选自式IV 29 - IV 35 四环化合物的化合物。



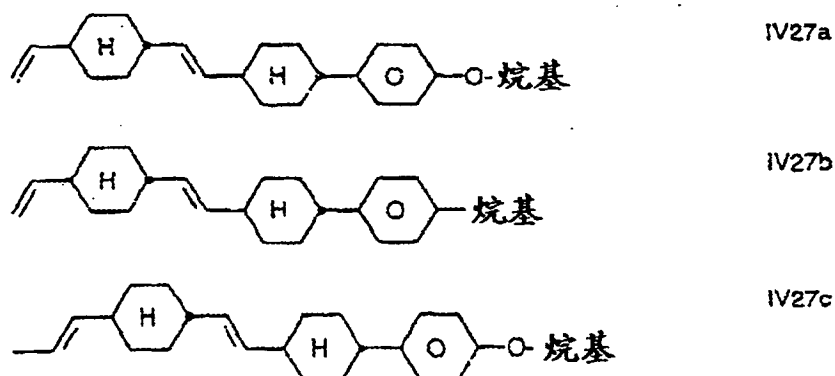
其中, R^4 和 R^{4*} 如上述式 I 中 R^1 所定义, L 为氢或氟, 并且 1, 4-亚苯基环也可各自独立地被氟单取代或多取代。

其中 R^4 为烷基和 R^{4*} 为烷基或烷氧基、特别是烷氧基 (在每种情况下具有 1—7 个碳原子) 的式 IV 29—IV 35 化合物是特别优选的, 此外, 其中 L 为氟的式 IV 28 和式 IV 34 化合物是优选的。

在式 IV 1—IV 35 化合物中, R^4 和 R^{4*} 特别优选为具有 1—12 个碳原子的直链烷基或烷氧基。

包含 1、2、3 或 4 种式 IV 27 和/或 IV 28 化合物的液晶混合物是优选的。

优选的式 IV 27 化合物为:



根据本发明的液晶混合物优选包含至少一种式IV 27a、式IV 27b 和/或式IV 27c 化合物，特别优选包含至少二种式IV 27a—IV 27c 的乙烯基化合物。

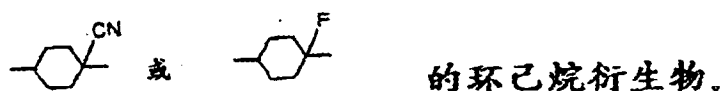
如果需要，液晶混合物可包含旋光活性组分 C，其量使得层厚度（除去外极板）与手性向列液晶混合物的自然螺距之比大于 0.2，在某些情形下，有多种市售的手性掺杂剂可供本领域技术人员用来作为该组分，例如壬酸胆甾醇酯（CN）、S-811（Merck KGaA），Darmstadt 和 CB15（BDH Poole, UK）。掺杂剂的选择本质上不是关键。

组分 C 的化合物的比例优选为 0—10%、特别是 0—5%、尤其优选 0—3%。

如果需要，本发明的混合物也可包含至多 20%的一种或多种介电各向异性小于-2 的化合物（组份 D）

如果混合物包含组分 D，那么优选这些组分是一种或多种包含结构单元 2，3-二氟--1，4-亚苯基的化合物，例如 DE-A 38 07 801、38 07 861、38 07 863、38 07 864 或 38 07 908 中的化合物。国际专利申请 PCT/DE 88/00133 中包含这种结构单元的二苯乙炔类化合物（tolans）是特别优选的。

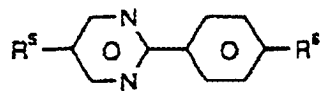
其它的组分 D 的已知化合物例如是根据 DE-A 32 31 707 或 DE-A 34 07 013 的 2，3-氟基氢醌的衍生物或具有结构单元



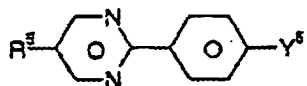
根据本发明的液晶显示器优选不包含组分 D。

涉及本发明液晶混合物的进一步优选实施方案为:

- 还包含一种或多种(优选1、2或3种)式Va和/或Vb的杂环化合物。



Va



Vb

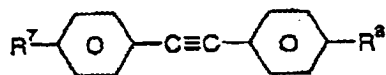
其中

R^5 和 R^6 独立地代表具有1—7个碳原子的烷基, 以及

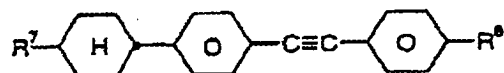
Y^6 为氟或氯

选自Va和Vb的化合物的比例优选为2—35%, 特别是5—20%。

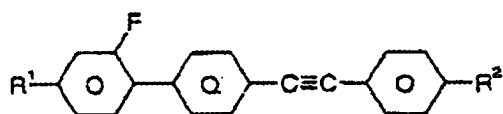
- 还包含一种或多种(优选1、2或3种)式T2a和/或T2b的二苯乙炔化合物。



T2a



T2b



T2c

其中, R^7 和 R^8 独立地如 R^1 所定义。

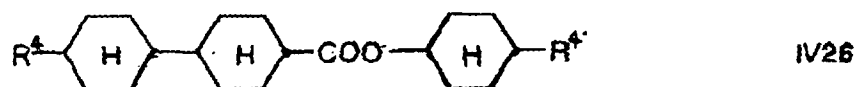
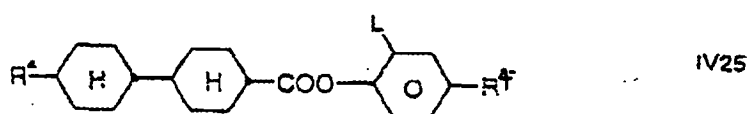
选自T2a和T2b的化合物的比例优选为0—20%, 特别是0—12%。

定义 R^1 、 R^2 、 R^{2*} 、 R^4 、 R^{4*} 、 R^5 、 R^6 、 R^{6*} 和 R^7 中的术语“烯基”包含直链和支链烯基, 特别是直链烯基。特别优选的烯基为 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基、 C_5 - C_7 -4-烯基、 C_6 - C_7 -5-烯基和 C_7 -6-烯基, 尤其是 C_2 - C_7 -1E-烯基、 C_4 - C_7 -3E-烯基和 C_5 - C_7 -4-烯基。

优选的烯基的例子是：乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。具有至多5个碳原子的烯基一般是优选的。

在特别优选的实施方案中，该混合物包含

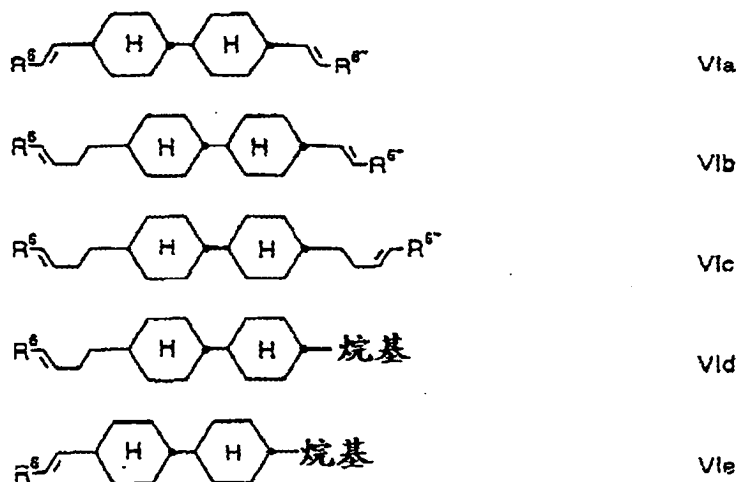
- 一种或多种下式化合物



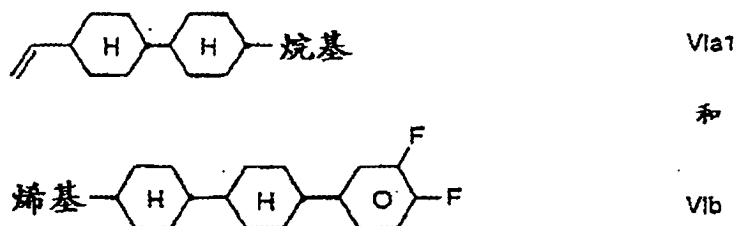
其中， R^4 、 R^{4*} 和 L 如上所定义，式 IV25 中 L 特别优选为氟。这些化合物在液晶混合物中的比例优选为 10—45%，特别是 15—40%。

- 至少两种式 IIIc 化合物，以及，如果需要，另外还有至少一种式 IIIb 化合物，其中 L^1 和 L^2 是氟。这些化合物在液晶混合物中的比例优选为 7—50%，特别是 10—40%。

- 至少一种式 VIa-VIe 化合物



其中 R^6 和 R^{6*} 各自独立地代表氢、甲基、乙基或正丙基，以及烷基是具有 1—7 个碳原子的直链烷基，优选正丙基或正戊基，在每种情形下特别优选包含至少一种式 VI a 和 VI b 化合物



其中烯基是具有 2—7 个碳原子的烯基，和烷基为具有 1—7 个碳原子的烷基。

本发明的液晶混合物的特征在于总响应时间 ($t_{tot}=t_{on}+t_{off}$) 非常短，尤其是当它们应用于高层厚的 TN 和 STN 显示器时。

本发明的应用于 TN 和 STN 显示单元的液晶混合物具有 $\Delta \epsilon \geq 1$ 的正介电性。特别优选 $\Delta \epsilon \geq 3$ 的液晶混合物，尤其是 $\Delta \epsilon \geq 5$ 的液晶混合物。

本发明的液晶混合物具有有利的阈电压 $V_{10/0/20}$ 值和旋转粘度 γ_1 值。假如光程差 $d \cdot \Delta n$ 被指定，则层厚 d 由光学各向异性 Δn 所决定。

特别是当 $d \cdot \Delta n$ 值较大时, 使用本发明的光学各向异性较大的液晶混合物一般是优选的, 因为这使得 d 可以选择一较小值从而导致更加有利的响应时间值。然而, 包含本发明 Δn 值较小的液晶混合物的本发明液晶显示特征也在于依然具有有利的响应时间值。本发明中的液晶混合物的另一特征为有利的电光特性线陡度和可在高的多重率下操作, 特别是当温度超过 20°C 时。此外, 本发明中的液晶混合物稳定性高和具有有利的电阻值以及阈电压对频率的依赖性。根据本发明的液晶显示工作温度范围宽, 对比度的角度依赖好。

根据本发明通过偏光器、电极基片和经过表面处理的电极构建液晶显示元件使得在任何情形下相邻的液晶分子的优先取向(导向器(director))从一个电极到另一电极通常具有 160° — 720° 的扭曲角, 这是同该类型的传统结构相对应的。此处的“传统结构”具有广义的定义, 它也包括 TN 和 STN 元件的所有衍生物和改进物, 特别是包含矩阵显示元件和包含另外磁体的显示元件。

两外极板的表面倾角可以相同也可不同。相同的倾角是优选的。在 TN 显示器中, 优选外极板表面处分子的长轴和外极板形成的预倾角为 0 — 7° , 特别优选 0.01 — 5° , 更优选 0.1 — 2° 。在 STN 显示器中, 预倾角为 1 — 30° , 优选 1 — 12° , 特别优选 3 — 10° 。

在单元中 TN 混合物的扭曲角为 22.5 — 170° , 优选 45 — 130° , 特别优选 80 — 115° 。在单元中 STN 混合物的取向(alignment)层之间的扭曲角为 100 — 600° , 优选 170 — 300° , 特别优选 180 — 270° 。

可用于本发明的液晶混合物通过传统的方法制备。通常, 需要量的较小量组分溶入构成混合物的主体成分中, 通常升高温度是有利的。也可通过混合各组分在有机溶剂(例如丙酮、氯仿或甲醇)中的溶液, 并在混合后再除去有机溶剂(例如通过蒸馏)来制备。

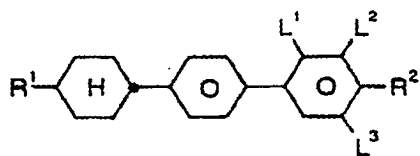
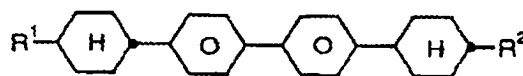
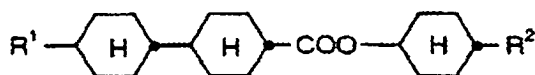
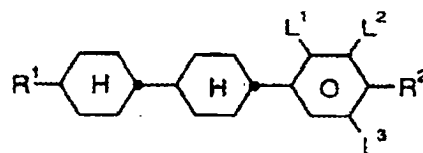
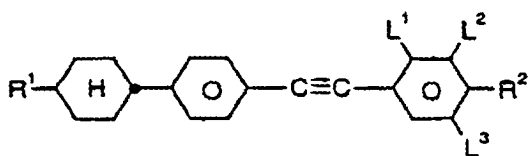
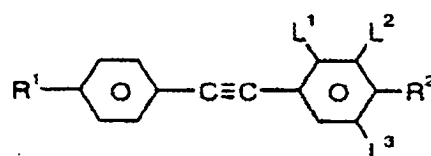
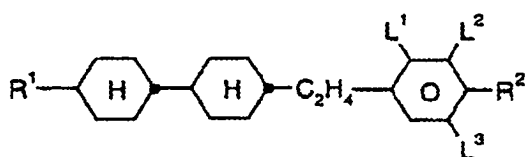
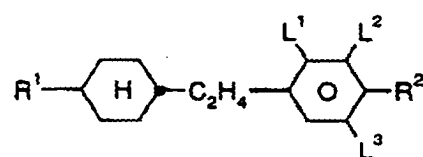
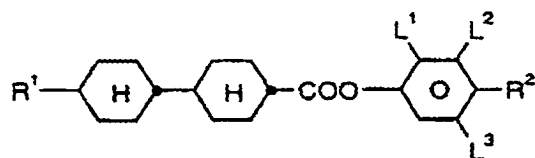
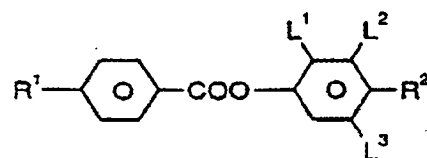
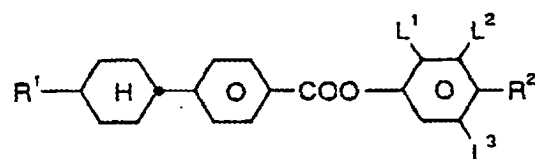
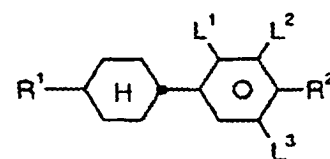
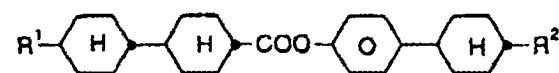
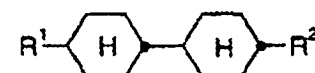
电介质也可包含本领域技术人员所知的和在文献中描述的其它添加剂。例如, 可加入 0 — 15% 的多向色染料。

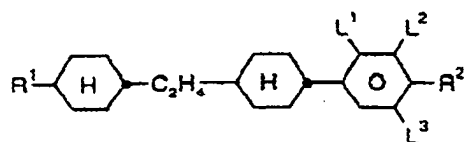
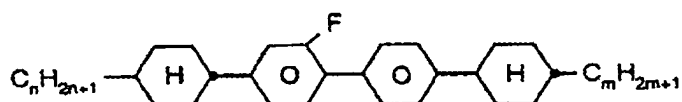
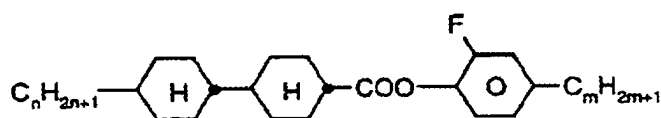
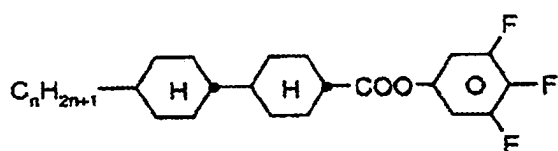
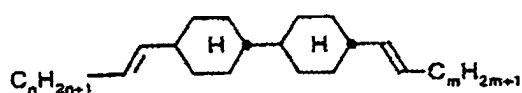
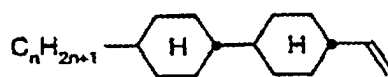
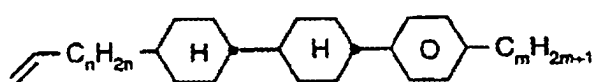
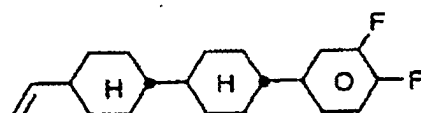
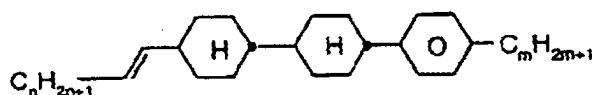
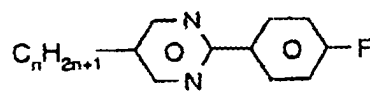
在本申请和以下的实施例中, 液晶混合物的结构用首字母缩写表示, 可根据下表 A 表和 B 转化成化学分子式。所有的基团 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 和

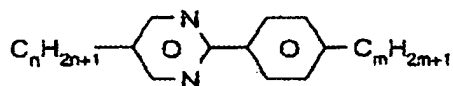
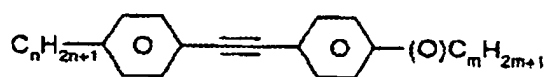
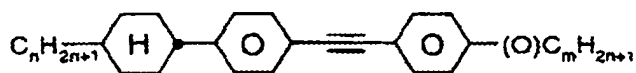
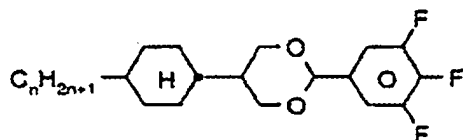
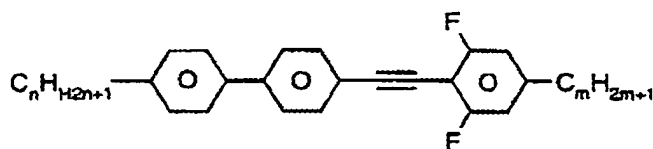
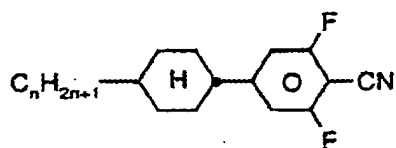
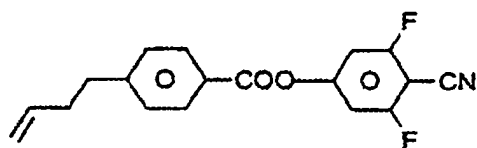
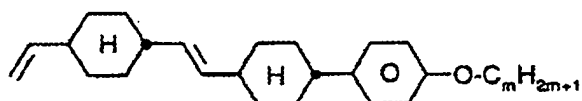
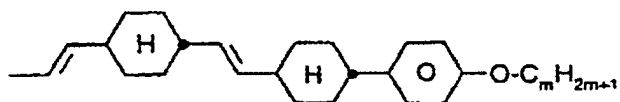
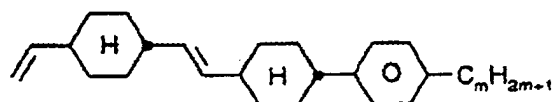
C_nH_{2n+1} 分别代表具有 n 和 m 个碳原子的烷基。烯基具有反式构型。表 B 中的编码是不言而喻的。表 A 中, 仅给出母体结构的缩写。在各个情形下, 母体结构缩写后紧跟着取代基 R^1 、 R^2 、 L^1 、 L^2 和 L^3 的代码, 两者用连字符连接。

TN 和 STN 显示器优选包含由一种或多种选自表 A 和表 B 化合物组成的液晶混合物。

R^1, R^2, L^1, L^2, L^3 的代码	R^1	R^2	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	H	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H	H
n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H	H

表 A: (L^1, L^2 和 $L^3 = H$ 或 F)**BCH****CBC****CH****CCP****CPTP****PTP****ECCP****EPCH****CP****ME****HP****PCH****CCPC****CCH**

**CECP****表 B:****CBC-nmF****CP-nmF****CCZU-n-F****CC-nV-Vm****CC-n-V****CCP-Vn-m****CCG-V-F****CCP-nV-m****PYP-nF**

**PYP-nm****PTP-n(O)m****CPTP-n(O)m****CDU-n-F****PPTUI-n-m****PCH-nN.F.F****PZU-V2-N****CVCP-V-Om****CVCP-1V-Om**

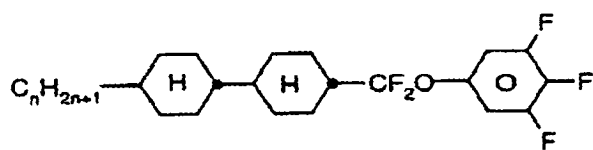
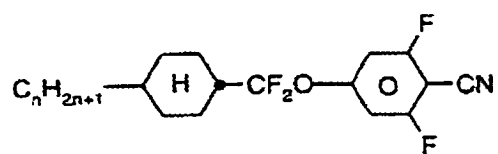
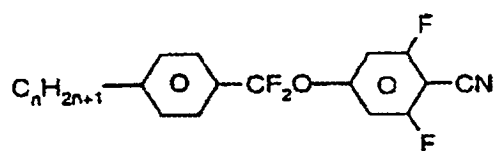
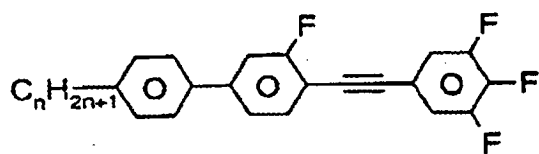
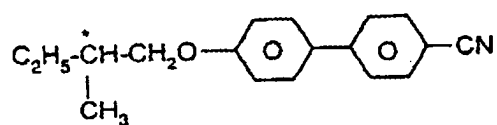
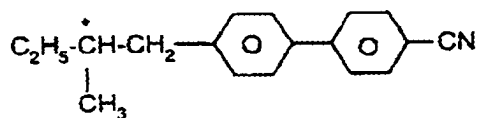
CVCP-V-m**CCQU-n-F****CQU-n-N****PQU-n-N****GPTU-n-F**

表 C

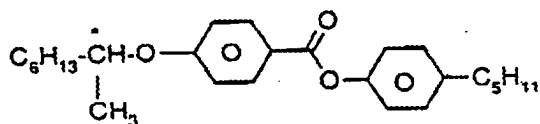
表 C 显示通常加入到本发明混合物中的可能的掺杂剂



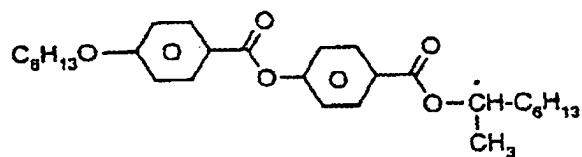
C 15



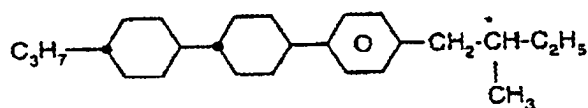
CB 15



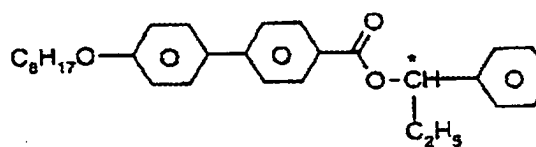
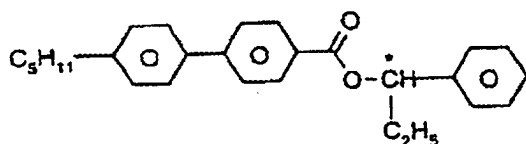
CM 21



R/S-811

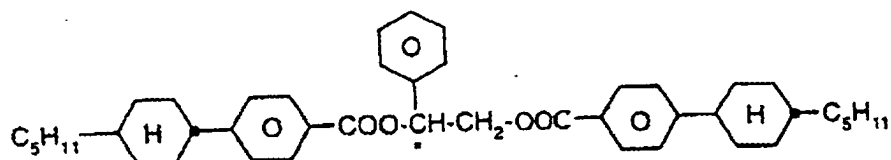


CM 44

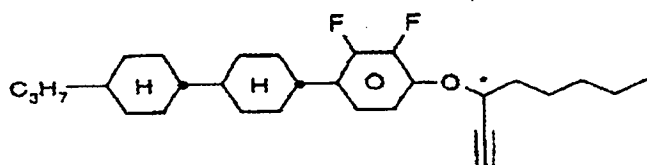


CM 45

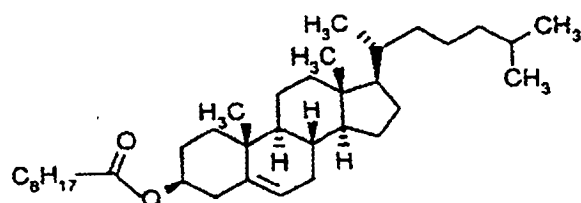
CM 47



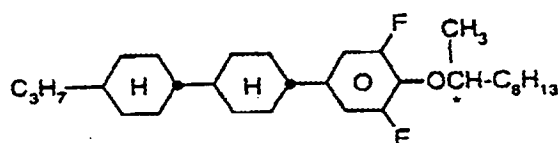
R/S-1011



R/S-3011



CN



R/S-2011

下面的实例是举例说明本发明，而不是对本发明的限制。

使用下述缩写

cl. p. 清除点 (clearing point) (向列型各向同性的相转变温度)

S-N 近晶状液晶的向列型相转变温度

Visc. 流动粘度 (mm^2/s , 除非另有说明, 否则是指 20°C 时的测量值)

Δn 光学各向异性 (589nm , 20°C)

$\Delta \epsilon$ 介电各向异性 (1KHz , 20°C)

陡度 (steep) 特性线陡度 $= (V_{90}/V_{10} - 1) \cdot 100 [\%]$

V_{10} 阈电压 = 10% 的相对对比度下的特征电压

V_{90} 90% 的相对对比度下的特征电压

t_{ave} $(t_{\text{on}} + t_{\text{off}}) / 2$ (平均响应时间)

t_{on} 从接通到获得 90% 的最大对比度时所用时间

t_{off} 从断开到降至最大对比度的 10% 时所用时间

Mux 多重率 (multiplex rate)

t_{store} 以小时计的低温储存稳定性

在上文和下文中，所有温度均指摄氏度，所测量值为 20℃ 下数值（除非另有说明），除非另有说明，显示采用非多重度模式。除非另有说明，扭曲角为 240℃。

实施例

实施例 1

PCH-3N. F. F	19.0%	清除点 [°C]:	195
ME2N. F	6.5%	$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1440
ME3N. F	6.5%	扭曲 [°]:	240
ME4N. F	12.0%	V_{10} [V]:	1.17
CC-3-V1	5.0%		
CVCP-V-1	4.0%		
CVCP-V-01	4.5%		
CVCP 1V 01	4.5%		
CCZU 2-F	4.0%		
CCZU-3-F	10.0%		
PPTUI-3-2	10.0%		
CBC-33F	4.0%		
CCPC 33	5.0%		
CCPC-34	5.0%		

实施例 2

PCH-3N. F. F	19.0%	清除点 [°C]:	196
ME2N. F	6.0%	$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1434
ME3N. F	6.0%	扭曲 [°]:	240
PZU V2 N	11.0%	V_{10} [V]:	1.15
CC 3 V1	7.0%		
CCP V 1	10.0%		
CVCP-V-01	4.0%		
CVCP-1V 01	4.0%		
CCZU-3-F	10.0%		
PPTUI 3 2	10.0%		
CBC 33F	3.0%		
CCPC 33	5.0%		
CCPC 34	5.0%		

实施例 3

ME2N. F	3.0%
ME3N. F	3.0%
ME4N. F	8.0%
PCH-302	8.0%
CC-5-V	10.0%
PYP-5F	8.0%
PYP-32	4.0%
BCH 2F. F	6.0%
BCH 3F. F	4.5%
CCZU-3-F	12.0%
CCPC-33	5.0%
CCPC-34	4.0%
CBC-33F	3.0%
CBC-53F	3.0%
PPTUI-3-2	8.5%
PPTUI-3-4	10.0%

清除点 [°C]:	+100
$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1656
扭曲 [°]:	90
V_{10} [V]:	1.81

实施例 4

ME2N. F	3.0%
ME3N. F	3.0%
ME4N. F	9.0%
PCH-302	6.0%
CC 5 V	11.0%
P 5F	8.0%
PYP-32	4.5%
BCH 2F. F	6.0%
CCZU-2-F	3.5%
CCZU-3-F	12.0%
CCPC-33	5.0%
CCPC-34	4.0%
CBC-33F	3.0%
CBC-53F	3.0%
PPTUI-3-2	9.0%
PPTUI-3-4	10.0%

清除点 [°C]:	+99
$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1639
扭曲 [°]:	90
V_{10} [V]:	1.74

实施例 5

PCH-3N. F. F	19.0%
ME2N. F	6.0%
ME3N. F	6.0%
PZU V2 N	7.0%
CC-3-V1	8.0%
CCP-V 1	15.0%
CCP-V2-1	11.0%
CVCP V 01	4.0%
CVCP 1V 01	4.0%
CCZU 3-F	5.0%
PPTUI-3-2	10.0%
CCPC-33	5.0%

清除点 [°C]:	+96
$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1404
扭曲 [°]:	240
V_{10} [V]:	1.33

实施例 6

PCH 3N. F. F	19.0%	清除点 [°C]:	+96
ME2N. F	6.0%	$\Delta\epsilon$ [589 nm; 20°C]:	+0.1414
ME3N. F	6.0%	扭曲 [°]:	240
PZU-V2-N	11.0%	V_{10} [V]:	1.24
CC-3-V1	7.0%		
CCP-V-1	13.0%		
CCP-V2 1	7.0%		
CVCP-V-01	4.5%		
CVCP-1V-01	4.5%		
CCZU-3-F	3.0%		
PPTU1-3-2	9.0%		
CCPC 33	5.0%		
CCPC-34	5.0%		