IHC 021052

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C09K 19/12
G02F 1/13

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02126987.4

[43] 公开日 2003 年 3 月 5 日

[11] 公开号 CN 1400279A

[22] 申请日 2002.7.26 [21] 申请号 02126987.4

[30] 优先权

[32] 2001. 7.27 [33] DE [31] 101 36 750.3

[71] 申请人 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 H·赫什曼 S·舒弗 C·维勒
M·莱特 V·莱芬拉斯 S·舒恩

[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

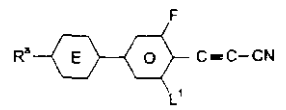
代理人 陈季壮

权利要求书 10 页 说明书 40 页

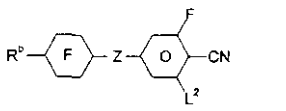
[54] 发明名称 液晶混合物

[57] 摘要

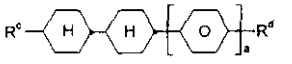
本发明涉及一种液晶混合物，其包含一种或多种式 IA 的化合物，一种或多种式 IB 的化合物和一种或多种式 IC 的化合物。 其中 R^a、R^b、R^c、R^d、环 E、环 F、Z、L^1至L^4和 a 如权利要求 1 定义，并涉及该混合物在 TN、STN 或 IPS 显示器中的应用。



IA



IB

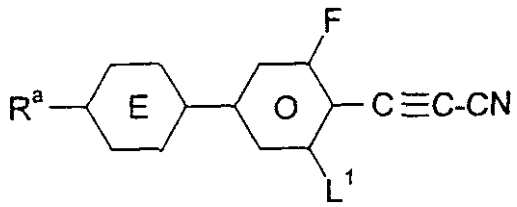


IC

ISSN1008-4274

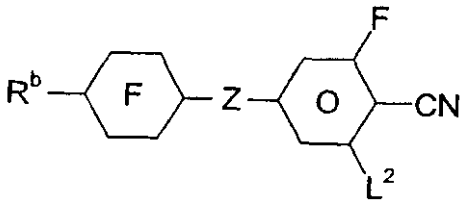
知识产权出版社出版

1. 液晶混合物，该混合物包含至少一种式 IA 的化合物



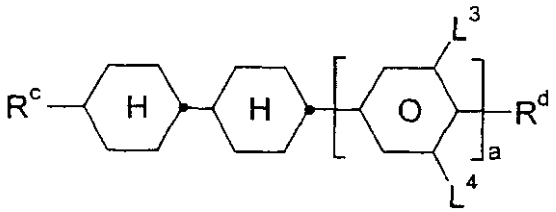
IA

一种或多种式 IB 的化合物



IB

和一种或多种式 IC 的化合物



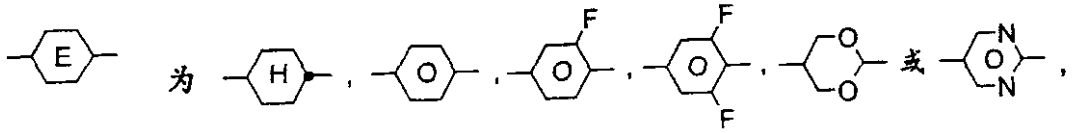
IC

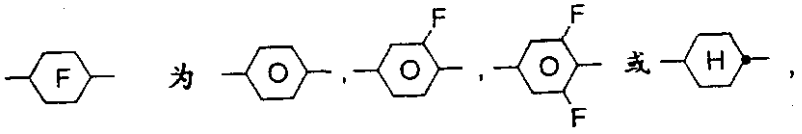
其中

R^a、R^b和

R^d 彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基，其可被至少一个卤原子取代或未取代，并且，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被 -O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，其中，在 a=1 的情形下，R^d 也可为 F、Cl、$OCHFCF_3$、CF_3 或 OCF_3，

R^c 为具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯氧基，





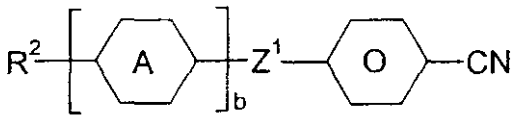
Z 为-COO-、CF_2O-、OCF_2或单键，

L^1至L^4彼此独立地为 H 或 F，以及

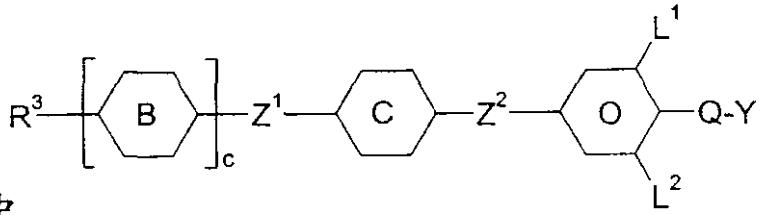
a 为 0 或 1，

其中，式 IC 化合物在混合物中的比例至少为 25wt%。

2. 根据权利要求 1 的液晶混合物，其特征在于，其还包含一种或多种式 II 和/或 III 的化合物



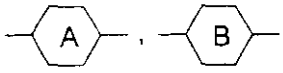
II



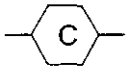
III

其中

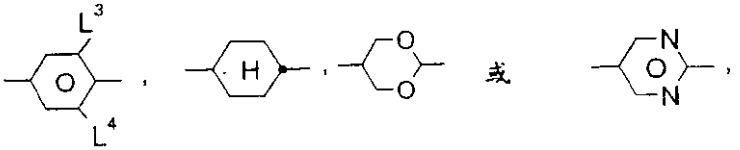
R^2和R^3彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基、烷氧基或链烯基，其中，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，



和



彼此独立地为



L^1至L^4彼此独立地为 H 或 F，

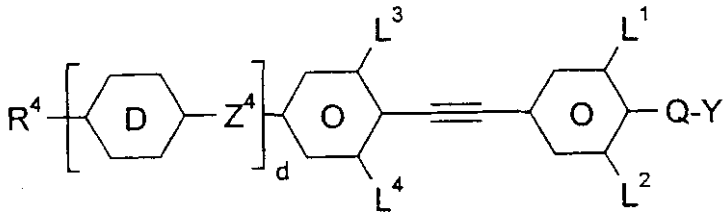
Z^1和Z^2彼此独立地为$-CH_2O-$、$-OCH_2-$、-COO-、$-CH_2CH_2-$、$-CF_2O-$、OCF_2、$-C_2F_4-$或单键，

b 和 c 彼此独立地为 0 或 1，

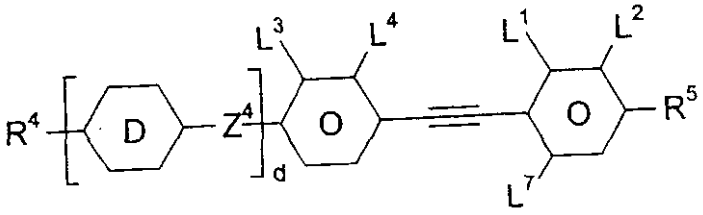
Q 为$-CF_2-$、OCF_2-、-CFH-、-OCFH-或单键，以及

Y 为 F 或 Cl.

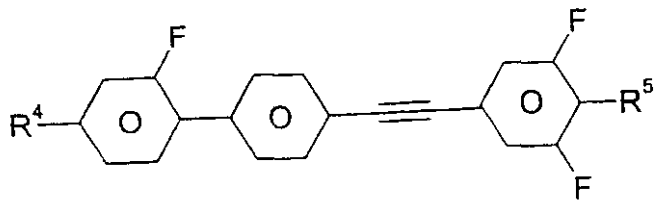
3. 根据权利要求 1 或 2 的液晶混合物，其特征在于，其还包含至少一种或多种选自式 T1、T2 和 T3 的化合物



T1

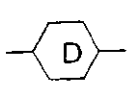


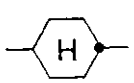
T2



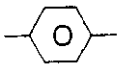
T3

其中

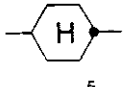




或

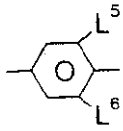


，优选



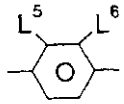
，

也在式 T1



，

也在式 T2



，

d 为 0 或 1，

L^1至L^7彼此独立地为H或F,

Q 为$-CF_2-$、-CHF-、$-OCF_2-$、-OCHF-或单键,

Y 为F或Cl,

Z^4 为-CO-O-、$-CH_2CH_2-$或单键,

R^4和R^5彼此独立地为具有至多12个碳原子的烷基,其可被至少一个卤原子取代或未取代,并且,一个或两个不相邻的CH_2基团可被-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代,以此方式,O原子不直接相互连接,其中,在d=1的情形下,R^5也可为F、Cl、CF_3或OCF_3.

4. 具有以下特征的TN或STN液晶显示器:

--两个外板,它们与框架一起形成电池,

--位于电池中的正介电各向异性的向列型液晶混合物,

--在外板内侧上具有排列层的电极层,

--在外板平面中分子的纵轴与平面间的倾斜角为0-30度,和

--电池中从排列层至排列层液晶混合物的扭转角为22.5-600°,

---一种向列型液晶混合物,其由以下成分组成:

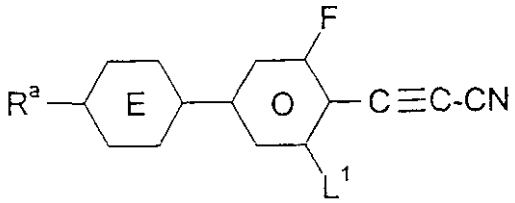
a) 15-80wt%的液晶组分 A,其由一种或多种电介质各向异性值大于+1.5的化合物组成;

b) 25-85wt%的液晶组分 B,其由一种或多种电介质各向异性值为-1.5至+1.5的化合物组成;

c) 0-20wt%的液晶组分 D,其由一种或多种电介质各向异性值低于-1.5的化合物组成;和

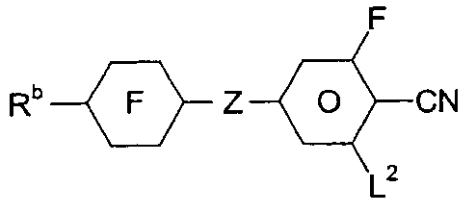
d) 如果需要的话,一种旋光性组分 C,其数量应使得层厚(分离外板)与手性各向异性液晶的自然节面间的比值为约0.2-1.3,

其特征在于,它们至少包含一种式IA的化合物



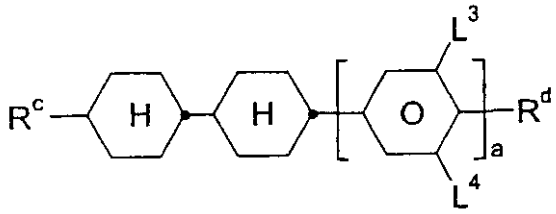
IA

一种或多种式 IB 的化合物



IB

和一种或多种式 IC 的化合物



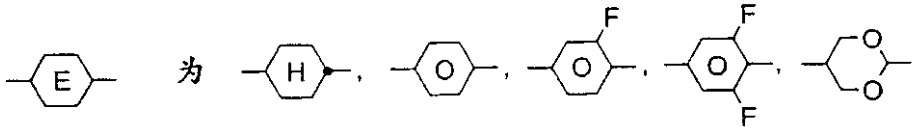
IC

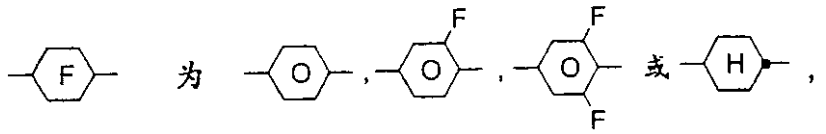
其中

R^a、R^b和

R^d 彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基，其可被至少一个卤原子取代或未取代，并且，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被 -O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，其中，在 a=1 的情形下，R^d 也可为 F、Cl、$OCHFCF_3$、CF_3 或 OCF_3，

R^c 为具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯氧基，





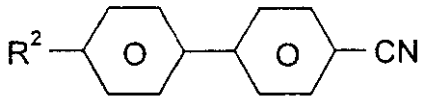
Z 为-COO-、CF_2O-、OCF_2或单键，

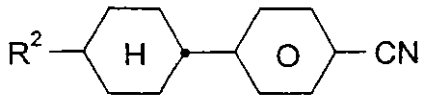
L^1 至 L^4 彼此独立地为 H 或 F，以及

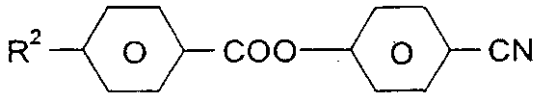
a 为 0 或 1，

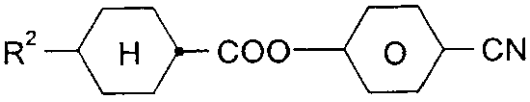
其中，式 IC 化合物在混合物中的比例至少为 25wt%。

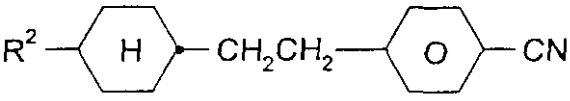
5. 根据权利要求4的液晶显示器，其特征在于，组分A包含一种或多种式IIa-IIi的化合物

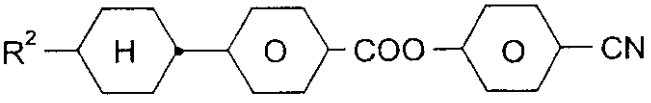

IIa

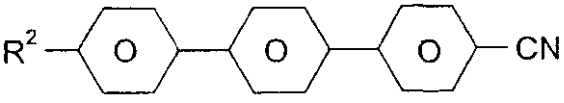

IIb

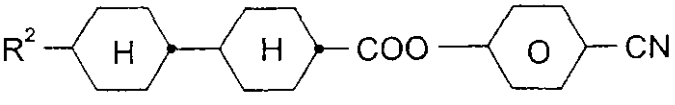

IIc

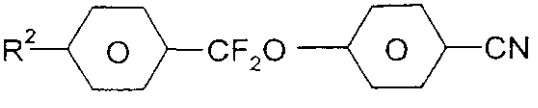

IId


IIe


IIf

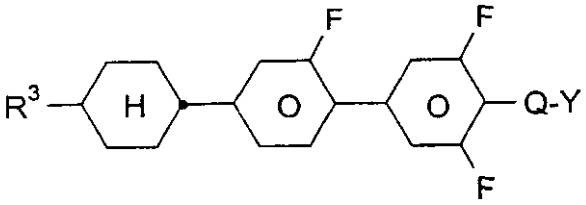

IIg


IIh

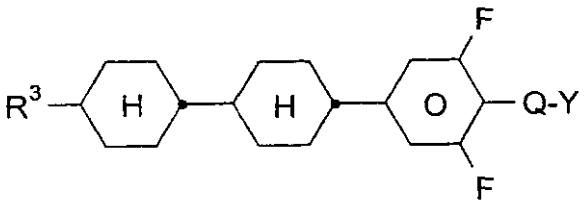

IIi

其中，R^2如权利要求2定义.

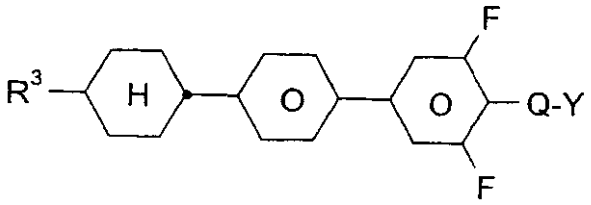
6. 根据权利要求4的液晶显示器，其特征在于，组分A包含一种或多种式IIIa-IIIt的化合物



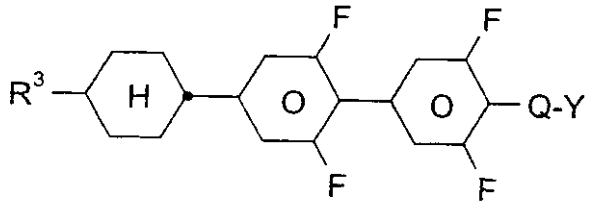
IIIa



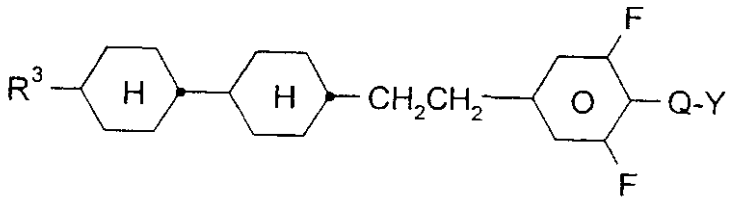
IIIb



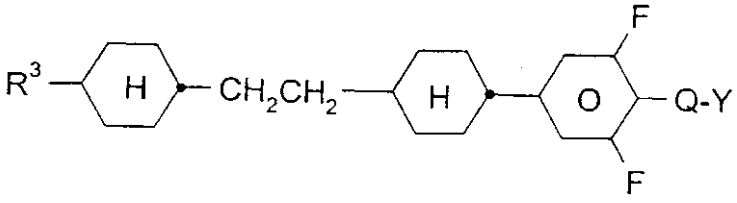
IIIc



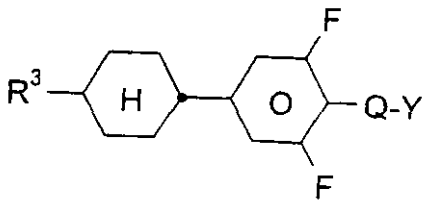
IIId



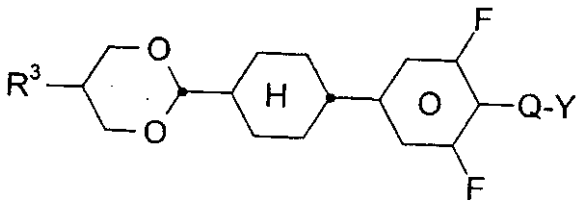
IIIe



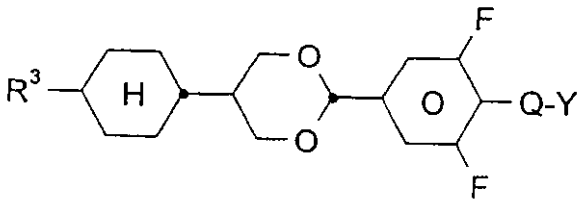
IIIf



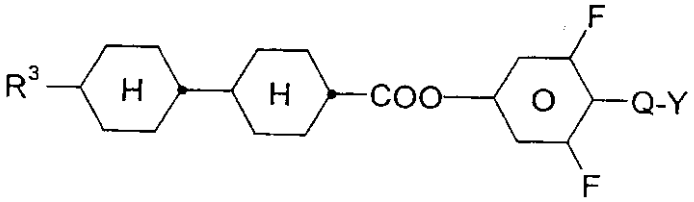
IIIg



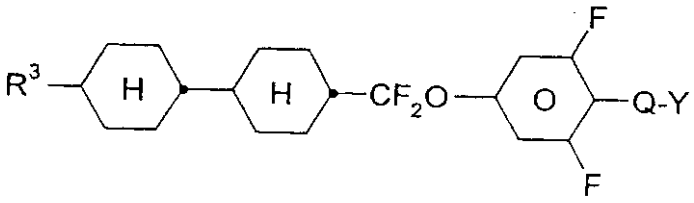
IIIh



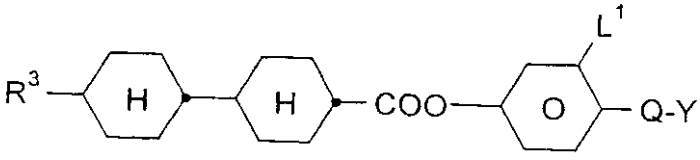
IIIi



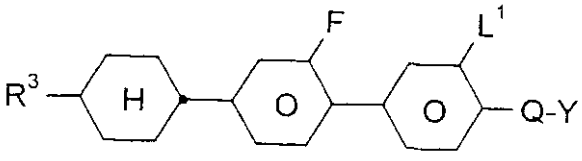
IIIj



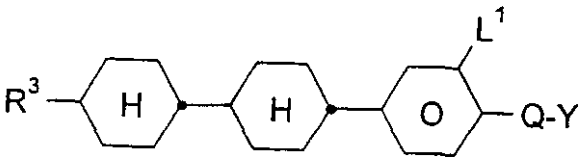
IIIk



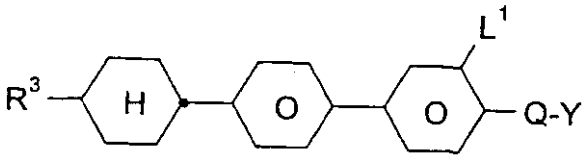
IIII



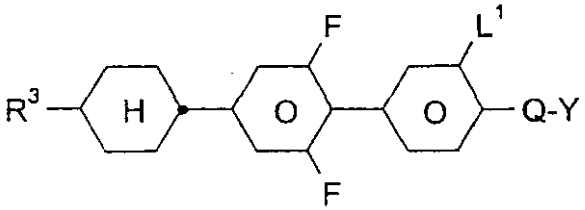
IIIm



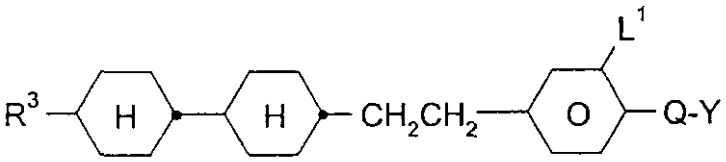
IIIn



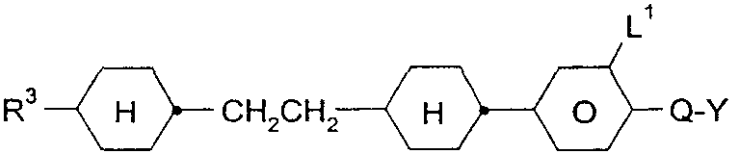
IIIo



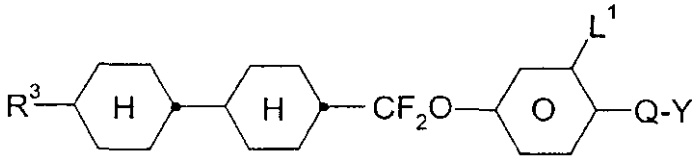
IIIp



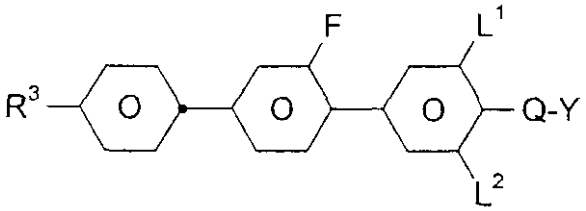
IIIq



IIIr



IIIs



IIIt

其中，R^3如权利要求 2 定义，L^1和L^2彼此独立地为 H 或 F.

7. 根据权利要求 1-6 任一项的液晶混合物，其特征在于，其包含 5-30wt%的一种或多种式 IA 化合物.

8. 根据权利要求 1-7 任一项的液晶混合物，其特征在于，其包含 10-40wt%的一种或多种式 IB 化合物.

9. 根据权利要求 1-8 任一项的液晶混合物，其特征在于，其包含 25-60wt%的一种或多种式 IC 化合物.

10. 权利要求 1 的液晶混合物在 TN、STN 或 IPS 显示器中的应用.

液晶混合物

本发明涉及用于扭转式向列型(TN)和超扭转式向列型(STN)液晶显示器的液晶混合物，所述液晶显示器具有非常短的响应时间，并具有良好的陡度和角依赖性。本发明的混合物还适用于 IPS(平面开关)显示器。

TN 显示器是公知的，例如，下述文献所述：M. Schadt 和 W. Helfrich, Appl. Phys. Lett., 18, 127 (1971)。STN 显示器也是公知的，例如，下述文献所述：EP 0 131 216 B1; DE 34 23 993 A1; EP 0 098 072 A2; M. Schadt 和 F. Leenhouts, 弗赖堡第十七次液晶会议(17th Freiburg Congress on Liquid Crysals)(8.-10.04.87); K. Kawasaki 等, SID 87 文摘(Digest)391 (20.6); M. Schadt 和 F. Leenhouts, SID 87 Digest 372 (20.1); K. Katoh 等, 应用物理杂志(Journal of Applied Physics), Vol. 26, No. 11, L 1784-L 1786 (1987); F. Leenhouts 等, 应用物理通讯(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, Appl. Phys. Lett. 45 (10), 1021 (1984), M. Schadt 和 F. Leenhouts, Appl. Phys. Lett. 50 (5), 236 (1987)和 E. P. Raynes, 分子结晶液晶通讯(Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters) Vol. 4 (1) pp. 1-8 (1986)。术语 STN 覆盖了扭转角为 160-360°之间的任一种相对高扭转式显示元件，例如，按照下述文献所述的显示元件：Waters 等(C. M. Waters 等, Proc. Soc. Inf. Disp. (New York) (1985) (第三次国际显示器会议(3rd Intern. Display Conference), Kobe, Japan), STN-LCDs (DE-A 35 03 259), SBE-LCDs (T. J. Scheffer 和 J. Nehring, Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 1021), OMI-LCDs (M. Schadt 和 F. Leenhouts, 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)).

STN 显示器与标准 TN 显示器相比有显著的区别，其具有非常优异的电光特征线陡度，并且，在中等和相对较高的多元率下，例如 32-64 下，具有更好的对比度值. 另一方面，TN 显示器中的对比度通常较高，由于具更好的黑暗值，对比度的角度依赖性要低于具有低多式率如低于 32 的 STN 显示器.

令人特别感兴趣的是具有非常短响应时间的 TN 和 STN 显示器，尤其是在相对较低的温度下具有非常短响应时间的 TN 和 STN 显示器. 为了实现较短的响应时间，目前主要采用具有相对较高蒸气压的单变添加剂来优化液晶混合物的转动粘度. 但是，对于各种应用场合来说，所能实现的响应时间还是不合适.

为了在本发明的显示器中实现陡的电光特征线，液晶混合物的弹性常数 K_{33}/K_{11} 间的比值应更大，而 $\Delta\varepsilon/\varepsilon_{\perp}$ 应相对较小，其中，$\Delta\varepsilon$ 为电介质各向异性，而 $\varepsilon_{\perp}$ 为与分子纵轴垂直的介电常数.

除了优化对比度和响应时间外，很重要的一点是制备以下类型的混合物：

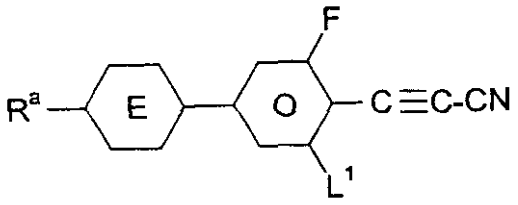
1. 宽 d/p 窗
2. 高长期化学稳定性
3. 高电阻
4. 低阈值电压的频率和温度依赖性.

所实现的参数组合仍然不适合，特别是对高的多元 STN 显示器(多元率为约 1/400)，而且对中等和低的多元 STN 显示器(多元率分别为约 1/64 和 1/16)以及 TN 显示器也是如此. 其部分原因是，由于材料参数以相反方式影响着各种要求.

因此，对 TN 和 STN 显示器仍然有着很大的需求，特别是中等和低的多元 STN 显示器，为能够满足上述要求，要求其在大的工作温度范围的同时具有非常短的响应时间，并具有高的特征线陡度，优良的对比度的角度依赖性和低阈值电压.

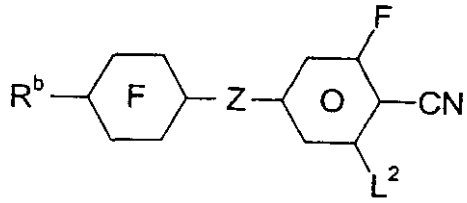
本发明的目的是提供TN和STN显示器，它们没有上述缺点或者仅限于很低程度上，同时具有短响应时间，特别是在低温下，而且具有很好的陡度。

现已发现，如果采用以下的向列液晶混合物可以实现这一目的，所述的混合物包含一种或多种式IA的化合物



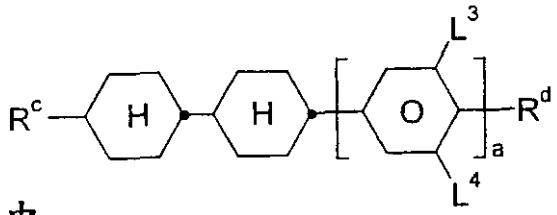
IA

一种或多种式IB的化合物



IB

和一种或多种式IC的化合物



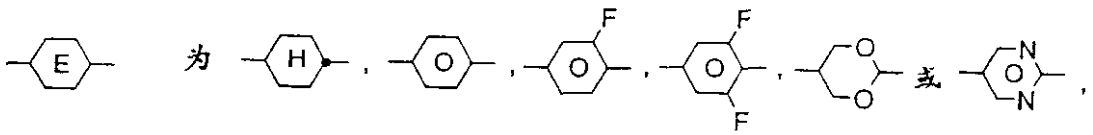
IC

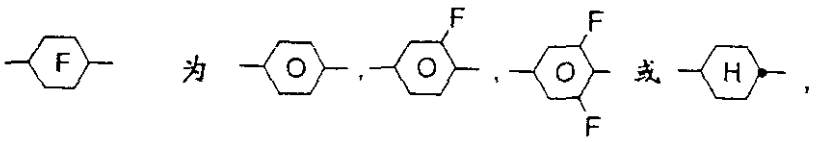
其中

R^a、R^b和

R^d 彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基，其可被至少一个卤原子取代或未取代，并且，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，其中，在 a=1 的情形下，R^d 也可为 F、Cl、$OCHFCF_3$、CF_3 或 OCF_3，

R^c 为具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯氧基，





Z 为-COO-、CF_2O-、OCF_2或单键，

L^1至L^4彼此独立地为 H 或 F，以及

a 为 0 或 1，

其中，式 IC 化合物在混合物中的比例至少为 25wt%.

在用于本发明 TN 和 STN 显示器中的混合物中使用式 IA、IB 和 IC 的化合物取得：

- 高电光特征线陡度，
- 低阈值电压的温度依赖性，和
- 非常快速的响应时间，特别是在低温下.

式 IA、IB 和 IC 化合物显著缩短了 TN 和 STN 混合物的响应时间，同时增加了陡度和阈值电压的低温依赖性.

本发明混合物进一步具有以下的优点：

它们具有低粘度，

它们具有低阈值电压和操作电压，和

它们在低温下对 LC 显示器表现出长的保存期限.

本发明的混合物也适用于 IPS 显示器.

本发明的混合物特别适用于具有以下特征的液晶显示器：

--两个外板，它们与框架一起形成电池，

--位于电池中的正介电各向异性向列型液晶，

--在外板内侧上具有排列层的电极层，

--在外板平面中分子的纵轴与平面间的倾斜角为 0-30 度，和

--电池中从排列层至排列层液晶混合物的扭转角为 22.5-600°.

这种类型的液晶显示器优选包含一种向列型液晶混合物，其由以下成分组成：

a) 15-80wt%的液晶组分 A，其由一种或多种电介质各向异性值大于+1.5 的化合物组成；

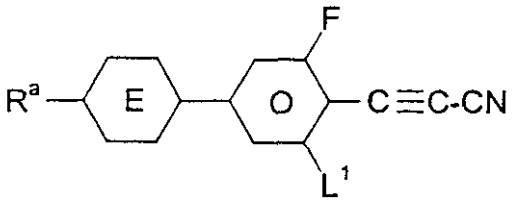
b) 25-85wt%的液晶组分 B，其由一种或多种电介质各向异性值为-1.5 至+1.5 的化合物组成；

c) 0-20wt%的液晶组分 D，其由一种或多种电介质各向异性值

低于-1.5的化合物组成；和

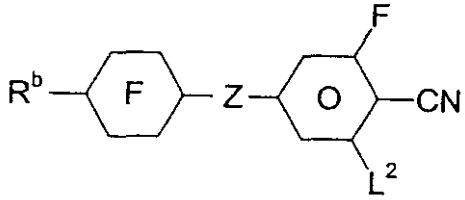
d) 如果需要的话，一种旋光性组分 C，其数量应使得层厚(分离外板)与手性各向异性液晶的自然节面间的比值为约 0.2-1.3，

其特征在于，它们至少包含一种或多种式 IA 的化合物



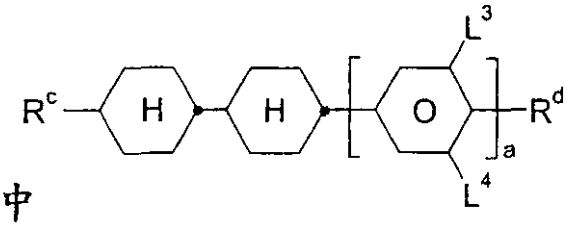
IA

一种或多种式 IB 的化合物



IB

和一种或多种式 IC 的化合物



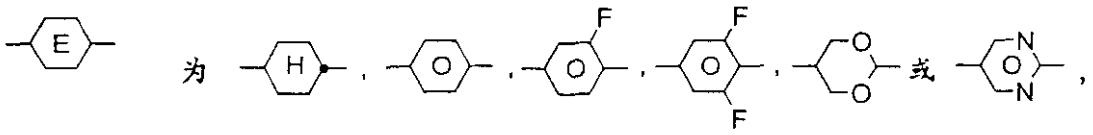
IC

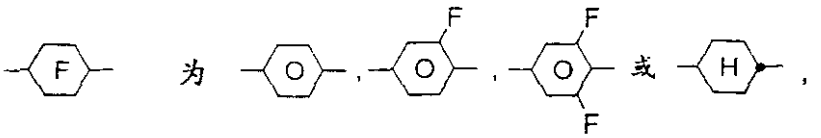
其中

R^a、R^b和

R^d 彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基，其可被至少一个卤原子取代或未取代，并且，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，其中，在 a=1 的情形下，R^d 也可为 F、Cl、$OCHFCF_3$、CF_3 或 OCF_3。

R^c 为具有 2-6 个碳原子的链烯基或链烯氧基，





Z 为-COO-、CF_2O-、OCF_2或单键，

L^1至L^4彼此独立地为 H 或 F，以及

a 为 0 或 1，

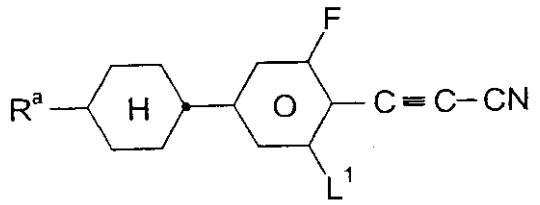
其中，式 IC 化合物在混合物中的比例至少为 25wt%。

本发明也涉及 TN 和 STN 显示器，特别是中等和低的多元 STN 显示器。

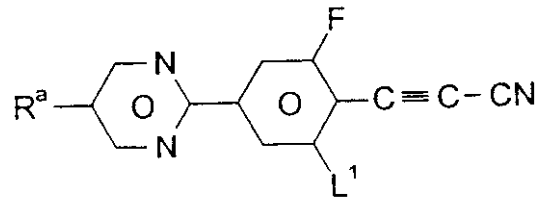
特别优选的液晶混合物包含一种或多种式 IA 的化合物，其中，R^a为具有 1-8 个碳原子的直链烷基或具有 2-8 个碳原子的直链链烯基。

更为优选的是，液晶混合物包含一种或多种式 IB 的化合物，其中，R^b为分别具有 1 或 2-8 个碳原子的直链烷基或链烯基。

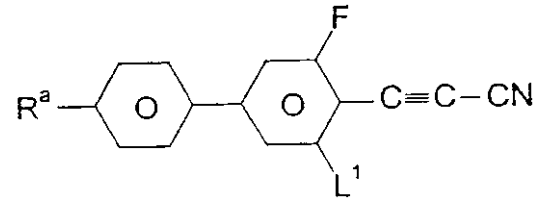
特别是，本发明的混合物包含一种或多种，优选一种或两种式 IA-1 至 IA-4 的化合物：



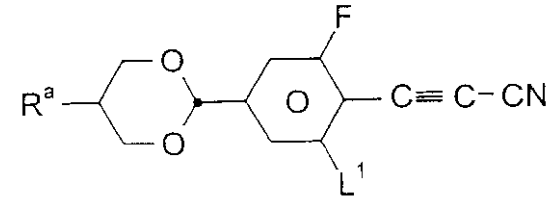
IA-1



IA-2



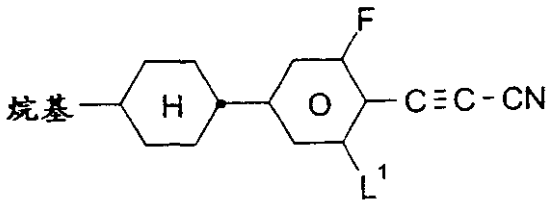
IA-3



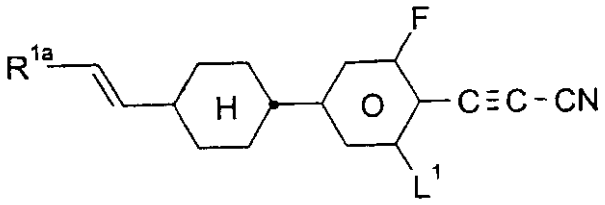
IA-4

其中，R^a如前定义。

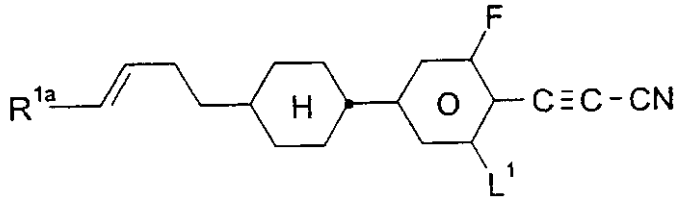
特别优选的式 IA-1 的化合物为选自 IA-1a 至 IA-1c 的化合物



IA-1a



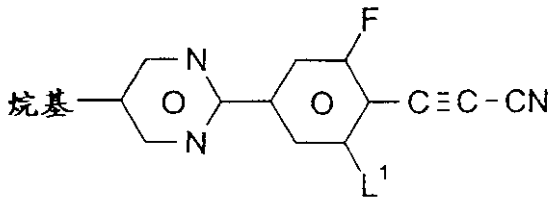
IA-1b



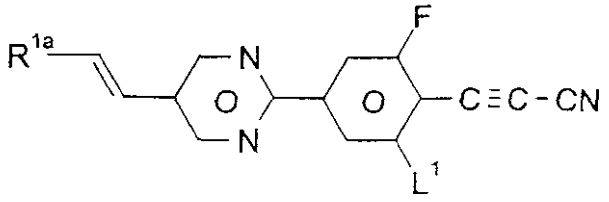
IA-1c

其中，R^{1a}为 H、CH_3、C_2H_5或 n-C_3H_7，和其中的 alkyl 为具有 1-8 个碳原子的烷基。

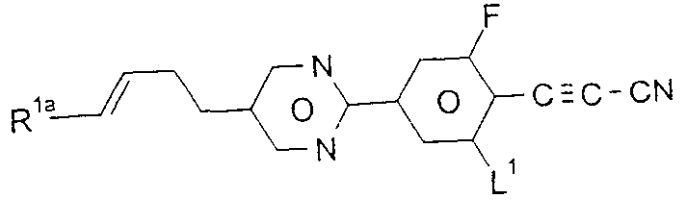
特别优选的式 IA-2 化合物为选自 IA-2a 至 IA-2c 的化合物：



IA-2a



IA-2b



IA-2c

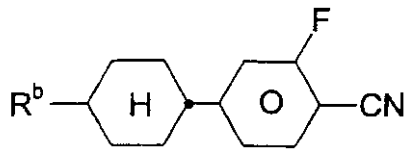
其中，R^{1a}为 H、CH_3、C_2H_5或 n-C_3H_7，和其中的 alkyl 为具有 1-8 个碳原子的烷基.

本发明的混合物特别优选包含一种或多种式 IA-1a 和/或 IA-2a 的化合物.

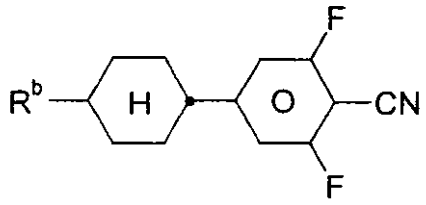
本发明的混合物中更为优选的化合物为式 IA-1b、IA-1c、IA-1b 和 IA-2c 的化合物，其中，R^{1a}为 H.

本发明的介质优选包含一种或多种式 IA-1 的化合物和/或一种或多种式 IA-2 的化合物，特别是以上提及优选的那些化合物.

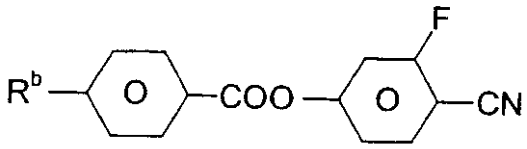
本发明的介质优选包含一种或多种选自式 IB-1 至 IB-7 的化合物：



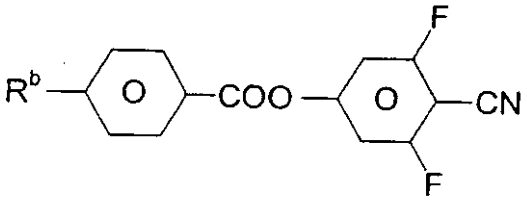
IB-1



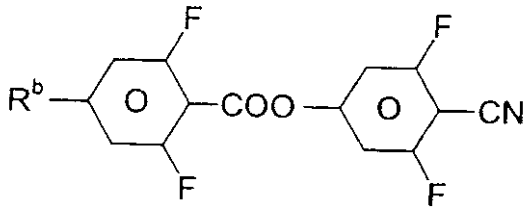
IB-2



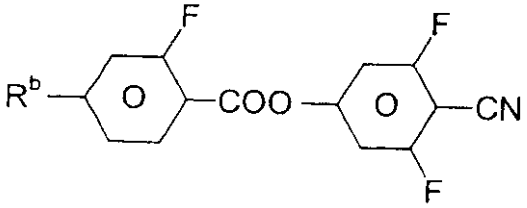
IB-3



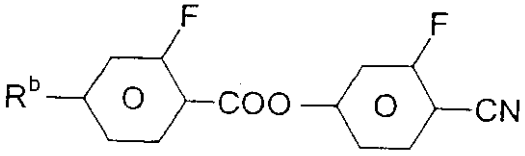
IB-4



IB-5



IB-6



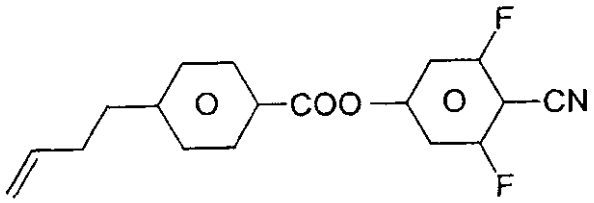
IB-7

其中，R^b如前定义。

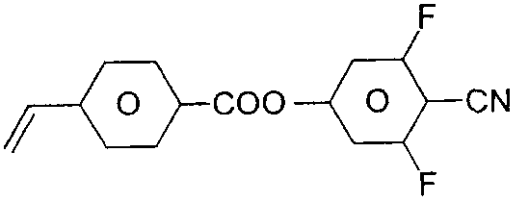
在上式化合物中，特别优选的是其中R^b为具有1-8个碳原子的直链烷基或具有2-8个碳原子的直链链烯基的化合物。

本发明的介质特别优选地包含一种、两种、三种或四种，优选三种或四种式IB-1、IB-2、IB-3和/或IB-4的化合物。

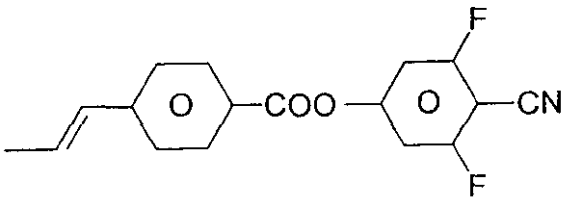
式IB-4的优选化合物具体为：



IB-4a

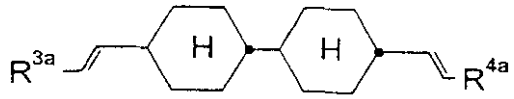


IB-4b

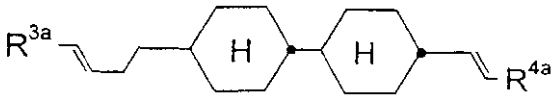


IB-4c

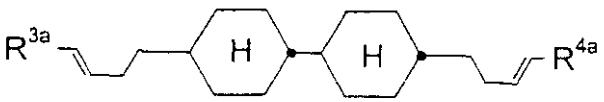
特别优选的式IC化合物为其中R^c为具有2-7个碳原子的链烯基的化合物，尤其是选自式IC-1a至IC-1e的化合物：



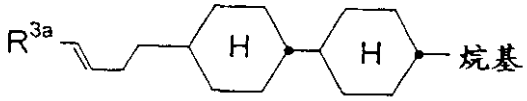
IC-1a



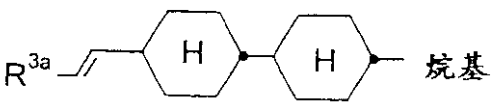
IC-1b



IC-1c



IC-1d

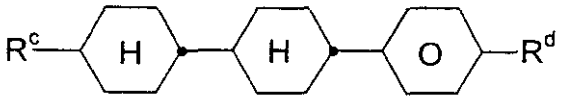


IC-1e

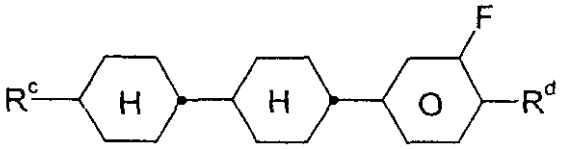
其中，R^{3a}和R^{4a}彼此独立地为H、CH_3、C_2H_5或$n-C_3H_7$。

特别优选本发明的TN和STN显示器，其中的液晶混合物包含至少一种式IC-1a和/或IC-1c的化合物，其中，R^{3a}和R^{4a}分别具有相同的定义，以及其中液晶混合物包含至少一种式IC-1e化合物的显示器。

在另一个优选的实施方案中，本发明的混合物包含一种或多种式IC-2和/或IC-3的化合物：



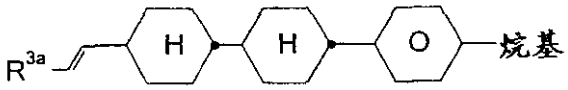
IC-2



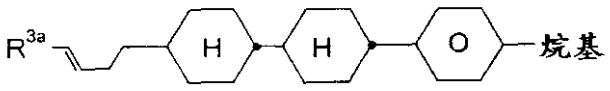
IC-3

其中，R^c和R^d如前定义。

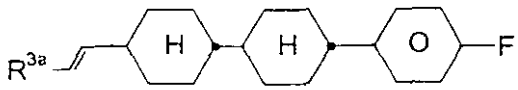
特别优选以下的式IC-2和IC-3化合物，其中，R^d为F、OCF_3或具有1-8个碳原子的烷基，特别是1、2或3个碳原子的烷基，并且，R^c为具有2-7个碳原子的1E-链烯基或3E-链烯基，特别是具有2、3或4个碳原子，以及选自式IC-2a至IC-2d和IC-3a的化合物：



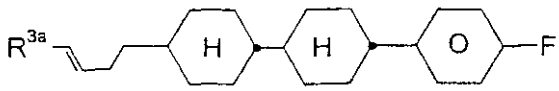
IC-2a



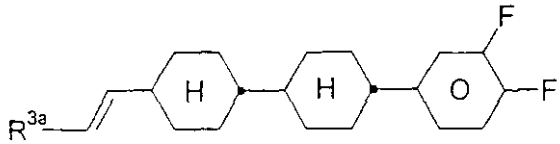
IC-2b



IC-2c



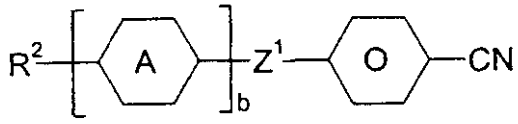
IC-2d



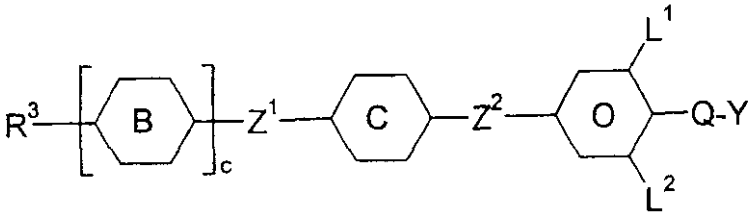
IC-3a

其中，R^{3a}和R^{4a}彼此独立地为H、CH_3、C_2H_5或n-C_3H_7，和其中的alkyl为具有1-8个碳原子的烷基。

除式IA、IB和IC化合物外，本发明的组合物优选包含式II和/或III的化合物



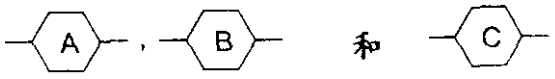
II



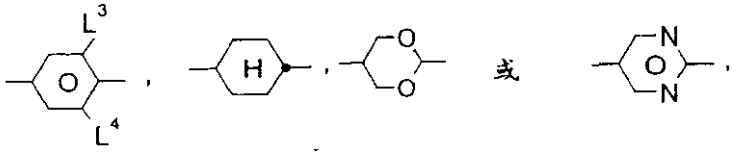
III

其中

R^2和R^3彼此独立地为具有至多12个碳原子的烷基、烷氧基或链烯基，另外，其中一个或两个不相邻的CH_2基团可被-O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O原子不直接相互连接，



彼此独立地为



L^1至L^4彼此独立地为H或F，

Z^1和Z^2彼此独立地为-CH_2O-、-OCH_2-、-COO-、-CH_2CH_2-、-CF_2O-、OCF_2、-C_2F_4-或单键，

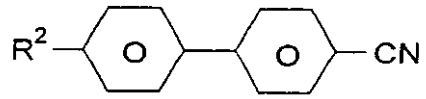
b和c彼此独立地为0或1，

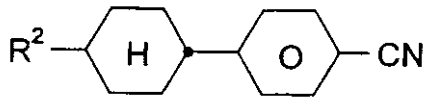
Q为-CF_2-、OCF_2-、-CFH-、-OCFH-或单键，以及

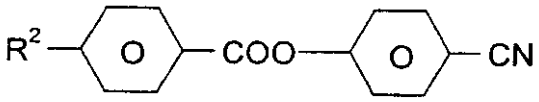
Y为F或Cl。

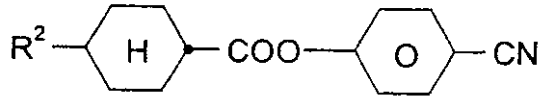
特别优选的式III化合物为，其中，L^1和/或L^2为F，Q-Y为F、OCF_2H或OCF_3。更优选的式III化合物为，其中，R^3为具有2-7个碳原子，特别是2、3或4个碳原子的1E-链烯基或3E-链烯基。

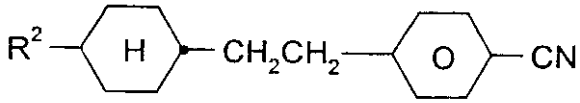
优选的式 II 化合物为式 IIa-IIi 的氰基化合物：

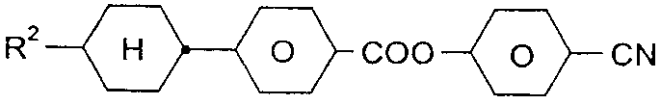

IIa

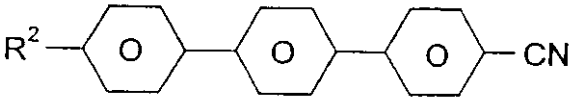

IIb

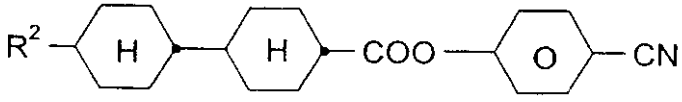

IIc

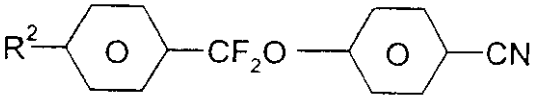

IId


IIe


IIf


IIg

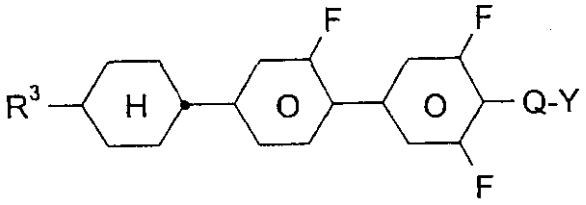

IIh


IIi

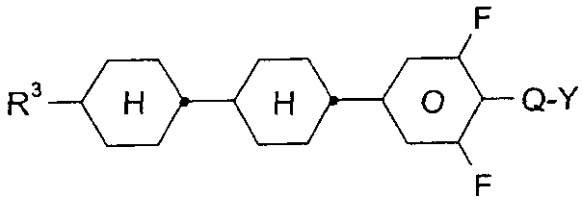
其中，R^2如前定义．在这些化合物中，R^2特别优选为具有 1-8 个碳原子的烷基或烷氧基．

特别优选的混合物包含一种或多种式 IIa、IIb 和 IIg 的化合物．

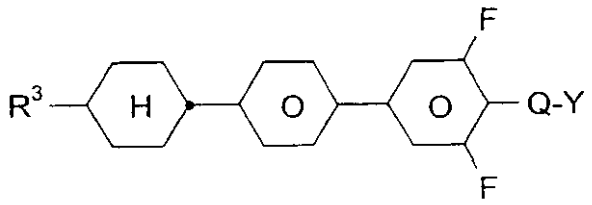
特别优选的式 III 化合物为式 IIIa-IIIt 的化合物．



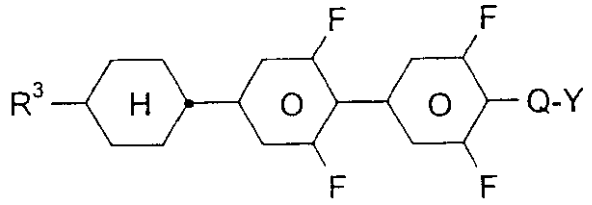
IIIa



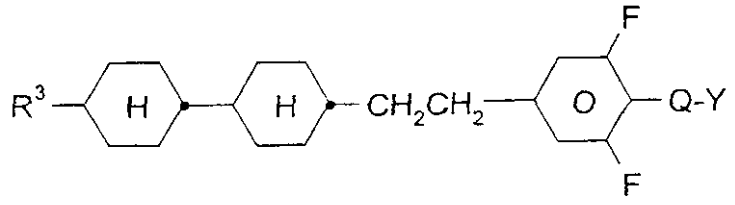
IIIb



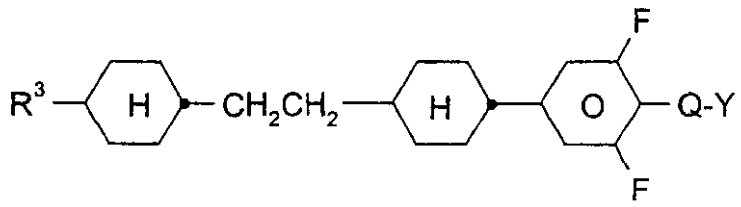
IIIc



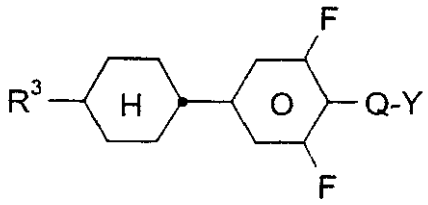
IIId



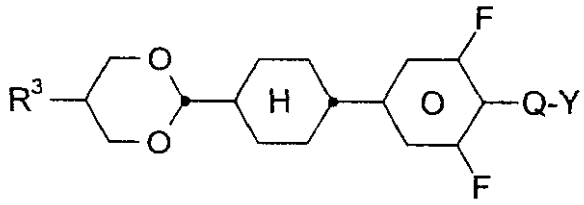
IIIe



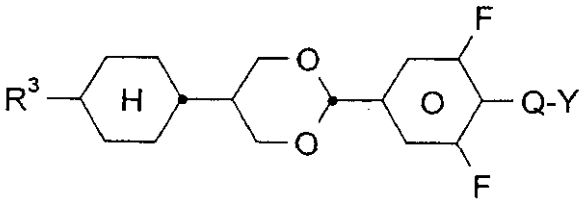
IIIf



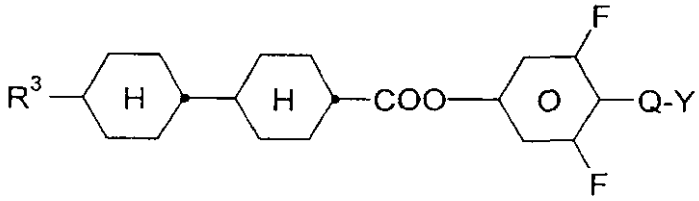
IIIg



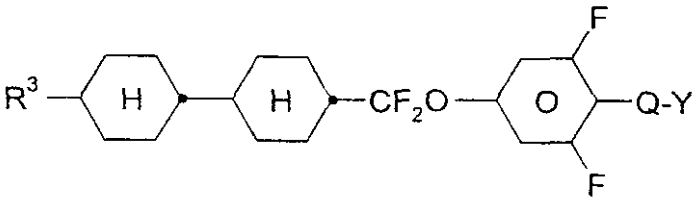
IIIh



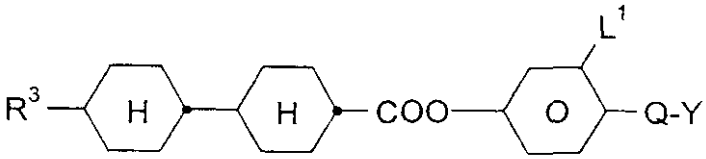
IIIi



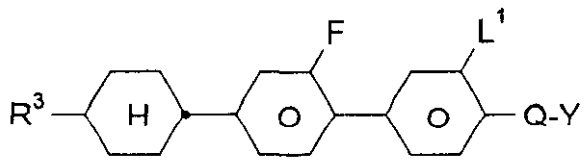
IIIj



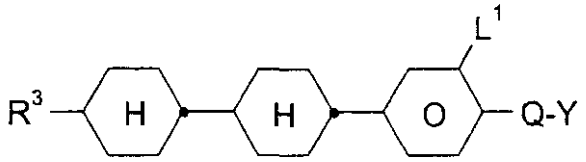
IIIk



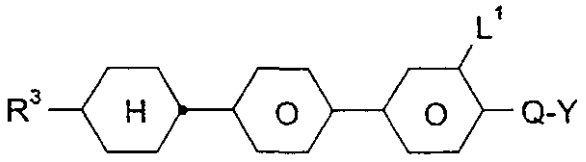
IIIl



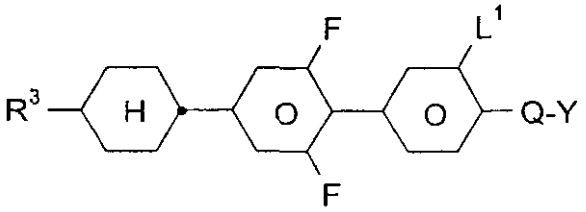
IIIm



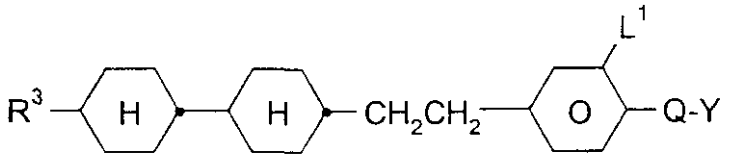
IIIn



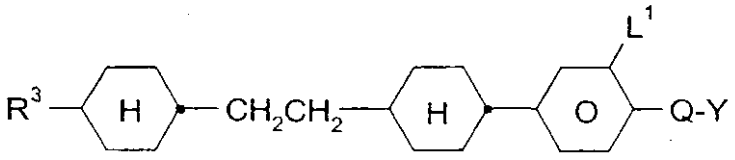
IIIo



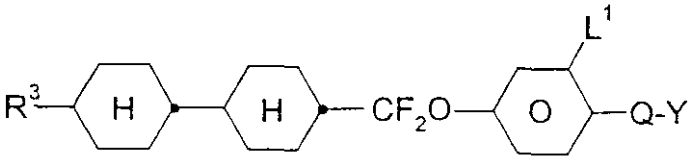
IIIp



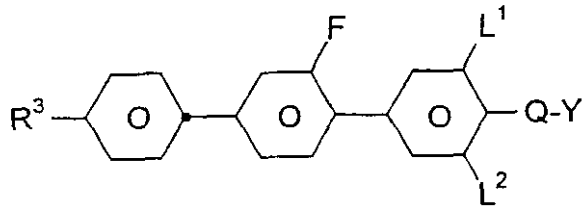
IIIq



IIIr



IIIs



IIIt

其中，R^3如前定义，L^1和L^2彼此独立地为H或F。在这些化合物中，R^3特别优选具有1-8个碳原子的烷基或烷氧基。

Q-Y优选为F、Cl、OCF_3或$OCHF_2$。

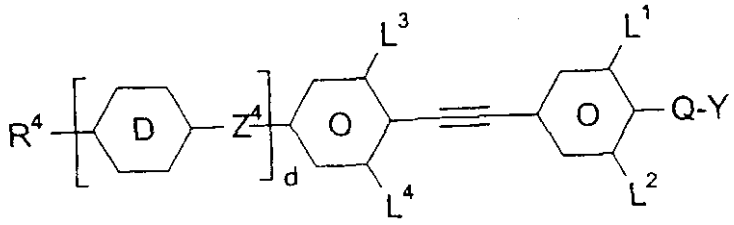
此外，本发明的介质优选包含式IIIa、IIIb、IIIc、IIId、IIIe、IIIf、IIIh、IIIi、IIIj、IIIk、IIIm、IIIn、IIIp和IIIt。

在式IIIa-IIIt的化合物中，Q-Y优选为F、OCF_3或$OCHF_2$，进而是Cl。

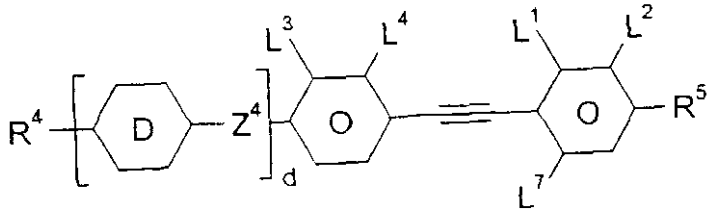
式II和III及其亚式的单独的通式化合物和其它可用于本发明显示器(优选TN和STN)中的化合物或者是公知的，或者可按照公知化合物类似的方法制备。

式II和III化合物被指示为组分A。

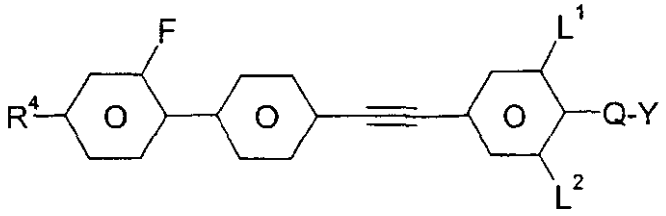
除了式IA、IB和IC的化合物以外，本发明的混合物优选还包含一种或多种液晶二苯乙炔(tolan)化合物。由于二苯乙炔化合物具有高双折射率(Δn)，有可能采用更小的层厚度，因此，可大大缩短响应时间。二苯乙炔化合物优选选自式T1、T2和T3化合物的组T:



T1

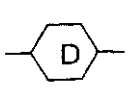
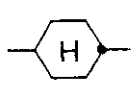
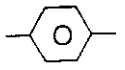
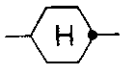


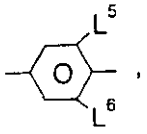
T2

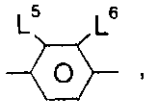


T3

其中



或

，优选

，

也在式 T1

，

也在式 T2

，

d 为 0 或 1，

L^1 至 L^7 彼此独立地为 H 或 F，

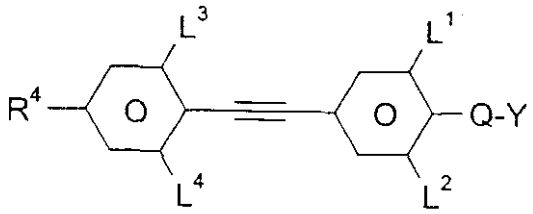
Q 为 $-CF_2-$、-CHF-、$-OCF_2-$、-OCHF-或单键，

Y 为 F 或 Cl，

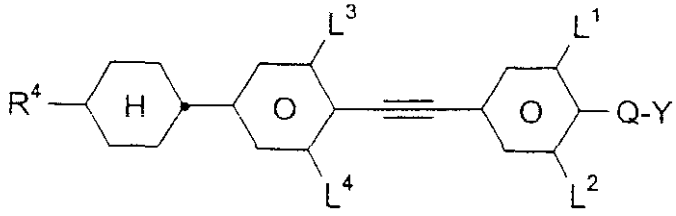
Z^4 为 $-CO-O-$、$-CH_2CH_2-$或单键，

R^4 和 R^5 彼此独立地为具有至多 12 个碳原子的烷基，其可被至少一个卤原子取代或未取代，并且，一个或两个不相邻的 CH_2 基团可被 -O-、-CH=CH-、-CO-、-OCO-或-COO-取代，以此方式，O 原子不直接相互连接，其中，在 d=1 的情形下，R^5 也可为 F、Cl、CF_3 或 OCF_3。

式 T1 的优选化合物符合亚式 T1a 和 T1b



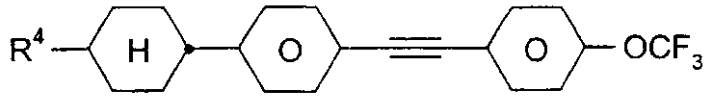
T1a



T1b

其中，L^1至L^4和Q-Y如前定义.

特别优选式T1b-1的化合物



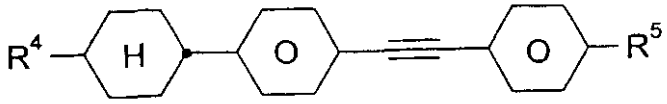
T1b-1

其中，R^4如前定义.

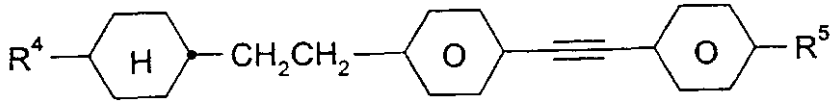
式T2的优选化合物符合亚式T2a和T2h



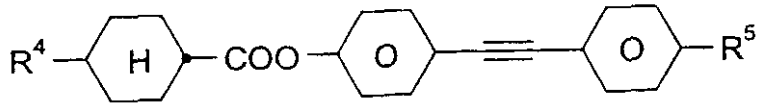
T2a



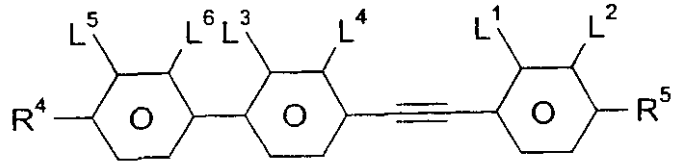
T2b



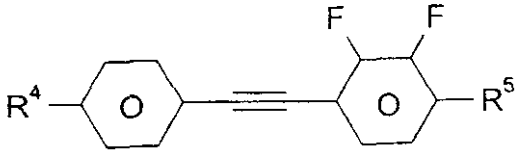
T2c



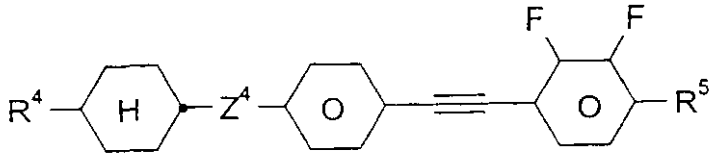
T2d



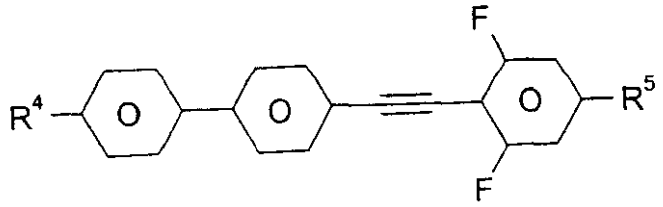
T2e



T2f



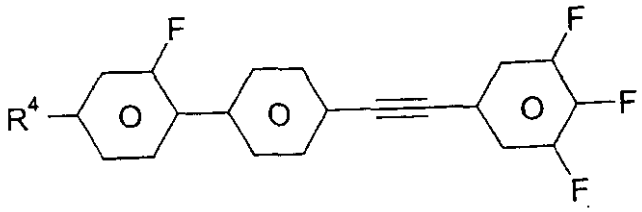
T2g



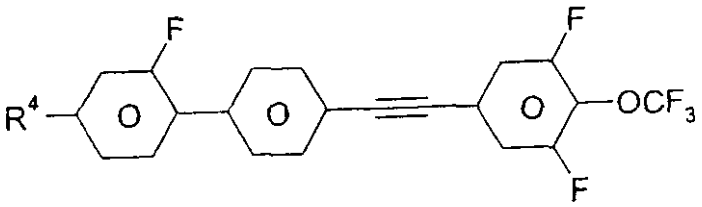
T2h

其中，R^4、R^5和Z^4如前定义，L^1至L^6彼此独立地为H或F。

式T3的优选化合物符合亚式T3a和T3b



T3a



T3b

特别优选的是式T2a和T2b的化合物。

在进一步优选的实施方案中，混合物包含一种或多种式T2h的化合物。

特别优选的T2e化合物为，其中，L^1至L^6中的一个、两个或三个基团为F，其余为H，而L^1和L^2或L^3和L^4或L^5和L^6不同时为F。

选自T2a和T2b的化合物的比例优选为5-50%，特别是10-40%。

选自T2h的化合物的比例优选为2-35%，特别是4-25%。

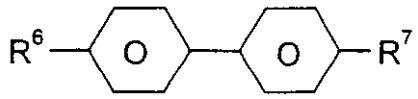
选自T1b-1的化合物的比例优选为2-25%，特别是4-15%。

选自T的化合物的比例优选为2-55%，特别是5-35%。

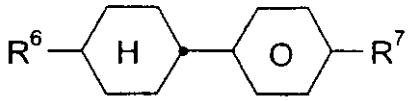
优选的液晶混合物包含一种或多种组分A的化合物，优选其比例为15-80%，特别优选20-70%。这些化合物的电介质各向异性值$\Delta\varepsilon\geq+3$，特别是$\Delta\varepsilon\geq+8$，特别是$\Delta\varepsilon\geq+12$。

优选的液晶混合物包含一种或多种组分B的化合物，优选其比例为20-85%，特别优选比例为30-75%。组分B的化合物，特别是包含链烯基基团的化合物，因其具有低转动粘度γ_1值而区别来开。

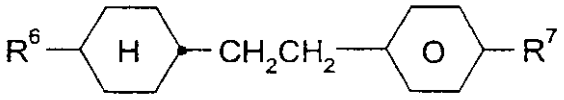
本发明的混合物优选包含一种或多种选自下式的二环化合物的化合物



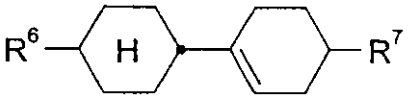
IV1



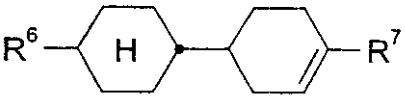
IV2



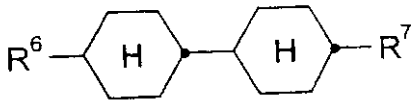
IV3



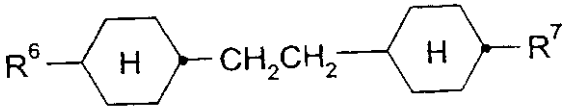
IV4



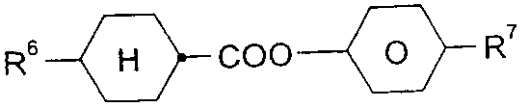
IV5



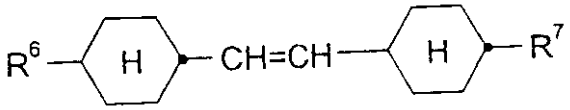
IV6



IV7

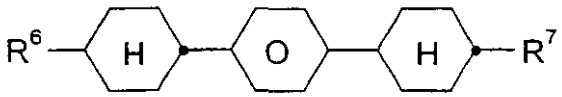


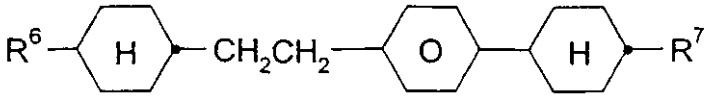
IV8

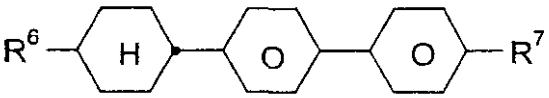


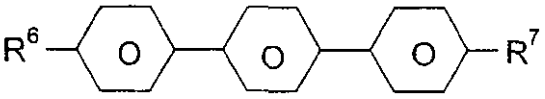
IV9

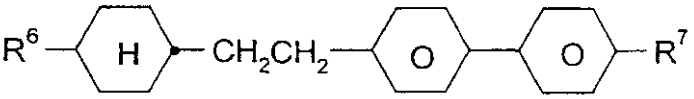
和/或一种或多种选自下式三环化合物的化合物

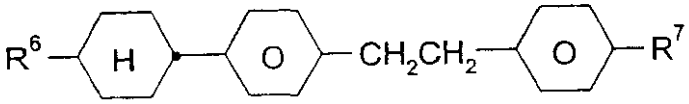

IV10

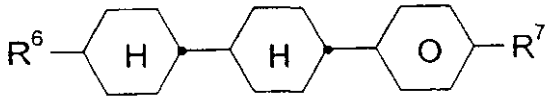

IV11

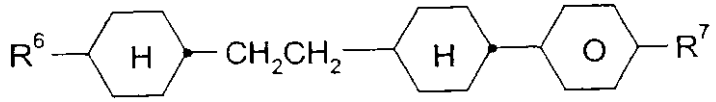

IV12

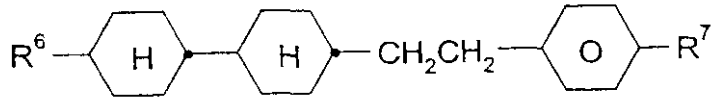

IV13

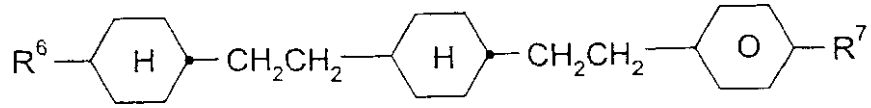

IV14

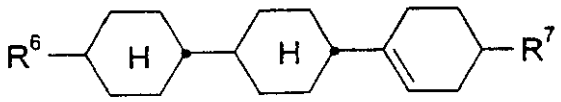

IV15


IV16

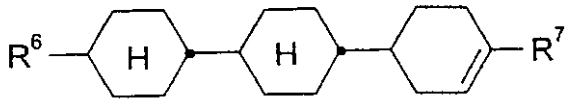

IV17


IV18

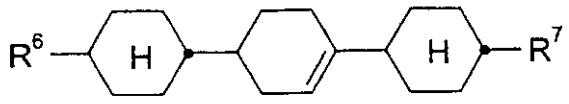

IV19



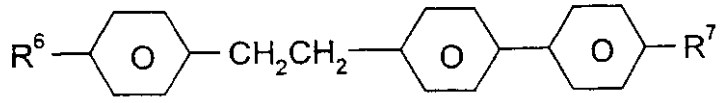
IV20



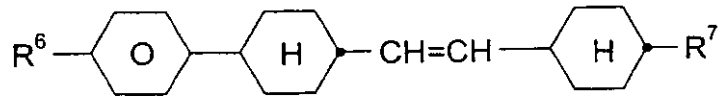
IV21



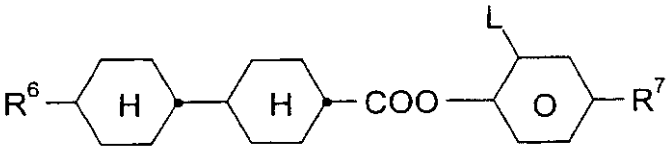
IV22



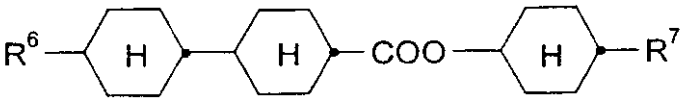
IV23



IV24

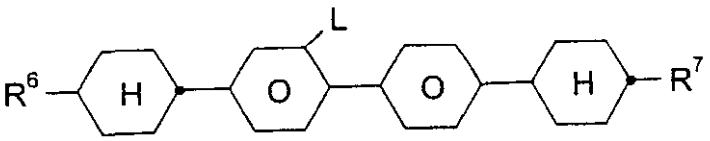


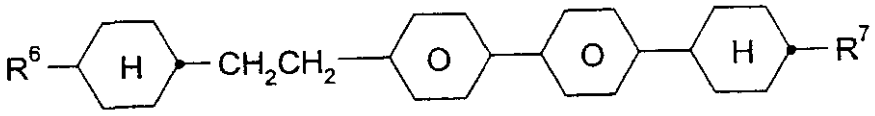
IV25

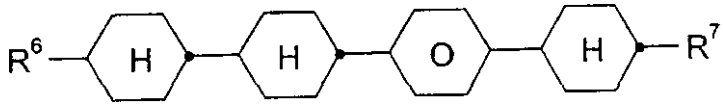


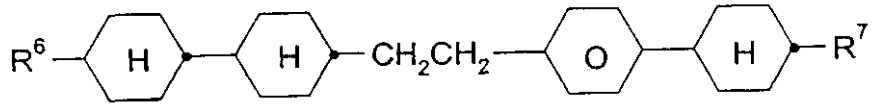
IV26

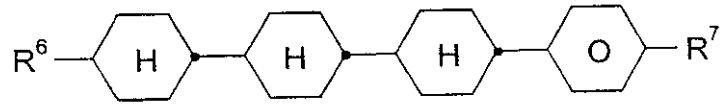
和/或一种或多种选自下式四环化合物的化合物

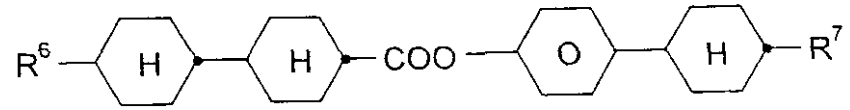

IV27

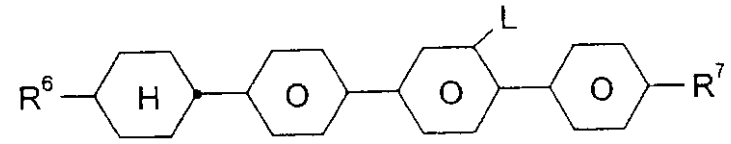

IV28


IV29


IV30


IV31


IV32


IV33

其中，R^6和R^7如对R^3的定义，L为H或F，在IV10-IV19和IV23-IV26中的1,4-亚苯基彼此独立地被氟单取代或多取代。

在式IV1-IV35化合物中的R^6和R^7特别优选具有1-12个碳原子的直链烷基或烷氧基。

式IV1-IV33的化合物均指示为组分C。

液晶混合物选择性地包含一种旋光组分C，其数量应使得层厚(分

离外板)与手性各向异性液晶的自然节面间的比值大于0.2。在某些可商购的情形下，多种手性掺杂剂可被本领域技术人员利用作为组分，例如，胆甾醇壬酸酯，S-811，购自 Merck KGaA，Darmstadt 和 CB15 (BDH，Poole，UK)。掺杂剂的选择并不特别关键。

组分 C 的化合物的比例优选为 0-10%，特别是 0-5%，特别优选 0-3%。

本发明的混合物也选择性地包含至多 20%的一种或多种介电各向异性值低于-2 的化合物(组分 D)。

如果混合物包含组分 D，优选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，以下述文献中所述的化合物：DE-A 38 07 801、38 07 861、38 07 863、38 07 864 或 38 07 908。特别优选在 PCT/DE 88/00133 中所述的包含该结构单元的二苯乙炔。

其它公知的组分 D 的化合物例如为 DE-A 32 31 707 和 DE-A 34 07 013 所述的包含以下结构的 2,3-二氰基氢醌的衍生物或环己烷衍生物，



本发明的液晶显示器优选不包含组分 D 的化合物。

在 R^a、R^b、R^c、R1-R7 的定义中的术语“链烯基”是指直链和支链的链烯基，优选具有 2-7 个碳原子，特别是直链基团。特别优选的链烯基为 C_2-C_7-1E-链烯基、C_4-C_7-3E-链烯基、C_5-C_7-4-链烯基、C_6-C_7-5-链烯基和 C_7-6-链烯基。特别是 C_2-C_7-1E-链烯基、C_4-C_7-3E-链烯基和 C_5-C_7-4-链烯基。

优选的链烯基的实例为乙烯基、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-庚烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4E-庚烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基等。通常优选具有至多 5 个碳原子的基团。

在特别优选的实施方案中，混合物包含

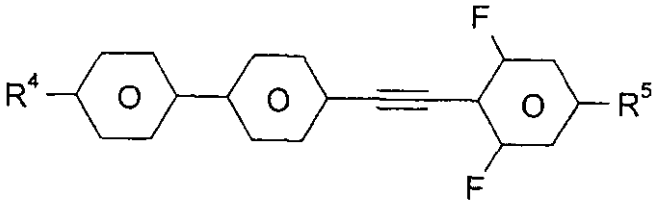
- 5-30wt%，特别是 8-20wt%的一种或多种式 IA 的化合物；

- 10-40wt%，特别是10-30wt%的一种或多种式IB的化合物；

- 25-60wt%，特别是25-50wt%的一种或多种式IC的链烯基化合物；

- 一种或多种，特别优选一种、二种或三种式T的化合物；

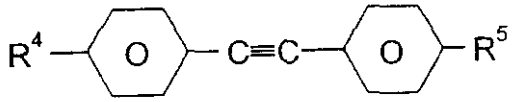
- 10-40wt%，特别是10-30wt%的一种或多种式IB的化合物T2h的二苯乙炔化合物



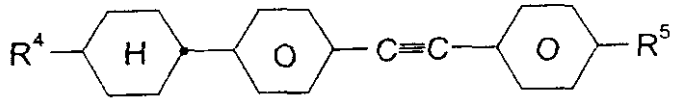
T2h

其中，R^4和R^5如前定义；

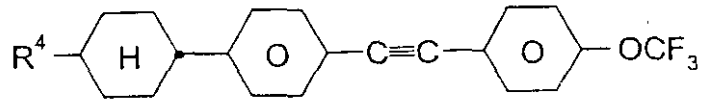
- 一种或多种，特别优选下式的二至四种的二苯乙炔化合物；



T2a



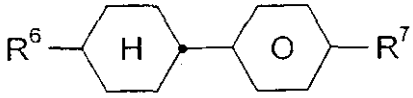
T2b



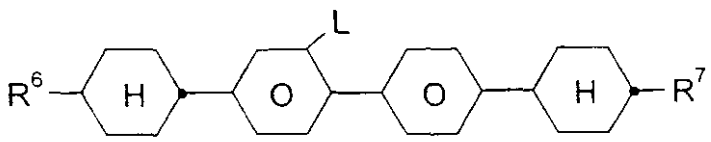
T1b-1

其中，R^4和R^5如前定义；

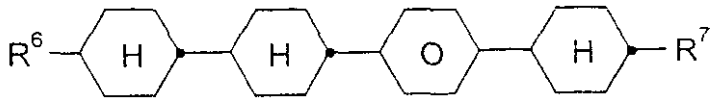
- 一种或多种下式的化合物：



IV2



IV27

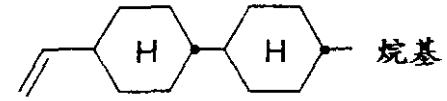


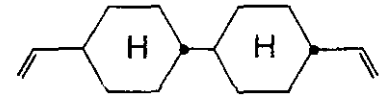
IV29

其中，R6、R7和L如前定义。在式IV27中的L特别优选为F；

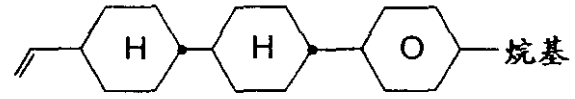
- 一种或多种，特别是两种至五种化合物选自化合物IIIa-IIIg；

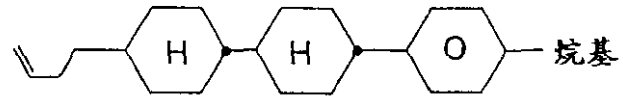
- 至少两种选自下述的化合物

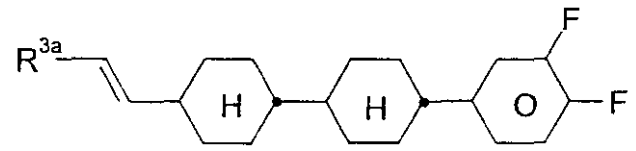












其中，alkyl为具有1-8个碳原子的烷基，R^3a为H、CH_3、C_2H_5或$n-C_3H_7$；

-超过20%的化合物具有正介电各向异性值，特别是$\Delta\varepsilon \geq +12$。

本发明的混合物是突出的，因其具有非常低的总响应时间（$t_{tot} = t_{on} + t_{off}$），特别适用于高层厚度的TN和STN显示器。

用于本发明TN和STN电池的液晶混合物具有介电正性，其$\Delta\varepsilon \geq 1$。特别优选的液晶混合物其$\Delta\varepsilon \geq 3$，特别是$\Delta\varepsilon \geq 5$。

本发明的液晶混合物具有对阈值电压$V_{10/0/20}$和对转动粘度γ_1有利的数值。如果预先指定光程差的值$d\cdot\Delta n$，通常优选使用具有要对较高

光学各向异性值的本发明液晶混合物，由于可选择 d 值至相当小，这导致响应时间成为更为有用的值。但是，具有更小Δn 值的包含本发明液晶混合物的本发明的液晶显示器将以具有更为优异的响应时间值而成为其特征所在。

本发明的液晶混合物的另一个特征在于，具有优异的电光特征线陡度值，可以高多元率进行操作，特别是在高于 20℃的温度下进行。此外，本发明的液晶混合物具有高度稳定性和良好的电阻值和对阈值电压的频率依赖性。本发明的液晶混合物具有更大的工作温度范围，并具有优良的对比度的角度依赖性。

由偏振器、电极基板和具有表面处理的电极组成本发明液晶显示元件的构造，进行所述表面处理使得液晶分子在每种与其相邻的情形下进行优先排列(导向)，所述构造通常由一个电极至相应于用于该类型显示元件通常结构的电极以 160-720°扭转。术语 "通常结构"在本文中是广义描写的，也包括 TN 和 STN 电池的所有派生物和改变，特别是也包括基质显示元件和包含附加磁体的显示元件。

在两个外板处的表面倾斜角可相同或不同，优选相同的倾斜角。优选的 TN 显示器具有预-倾斜度，其位于外板表面处分子的纵轴与外板间，为 0-7°，优选 0.01-5°，特别是 0.1-2°。在 STN 显示器中，预倾斜角为 1-30°，优选 1-12°F，特别是 3-10°。

在电池中的 TN 混合物的扭转角为 22.5-170°，优选 45-130°，特别是 80-115°。在电池中从排列层至排列层间 STN 混合物的扭转角为 100-600°，优选 170-300°，特别是 180-270°。

本发明可使用的液晶混合物是按照公知的常规方式制备的。通常，将以较小用量使用的所需用量组分溶解于补充主要成分的组分中，有利地在升高温度下进行。也可以将各组分在有机溶剂中的溶液混合，所述溶剂例如为丙酮、氯仿或甲醇，在充分混合后，再将溶剂除去，例如通过蒸馏。

电介质也可进一步包含本领域技术人员公知的添加剂，它们在文献中均有描述。例如，可加入 0-15%的多色染料。

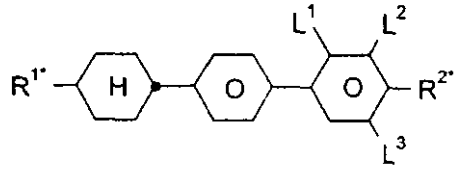
在本申请中和在以后的实施例中，借助于首字母缩拼词来指示液晶化合物，按照表 A 和 B 转化成化学式。所有基团 C_nH_{2n+1} 和 C_mH_{2m+1} 均为直链烷基，分别具有 n 和 m 个碳原子(n 和 m=1-12)。链烯基具有反式构型。在表 B 中的编码为不言而喻的。在表 A 中，仅仅指示了对母结构的首字母缩拼词。

在每一种情形中，在下表中由对取代基 R^{1*}、R^{2*}、L^1、L^2和 L^3指示的编码之后为母结构的首字母缩拼词，由破折号分开。

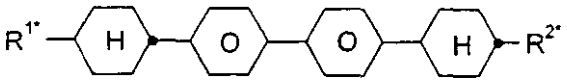
R^{1*}, R^{2*}, L^1, L^2, L^3 的编号	R^{1*}	R^{2*}	L^1	L^2	L^3
nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nOm	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H	H
nO.m	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H	H
n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	H
nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	H	F
nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	H	F	F
nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nCl	OC_nH_{2n+1}	Cl	H	H	H
nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H	H
nF.F	C_nH_{2n+1}	F	H	H	F
nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	H	F	F
nmF	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	F	H	H
$nOCF_3$	C_nH_{2n+1}	OCF_3	H	H	H
$nOCF_2$	C_nH_{2n+1}	$OCHF_2$	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
nS	C_nH_{2n+1}	NCS	H	H	H

本发明的混合物优选包含表 A 和 B 中的一种或多种化合物。

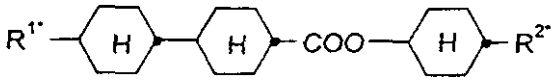
表 A: (L^1, L^2, L^3 = H 或 F)



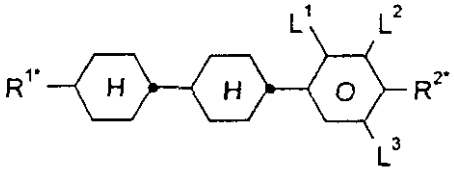
BCH



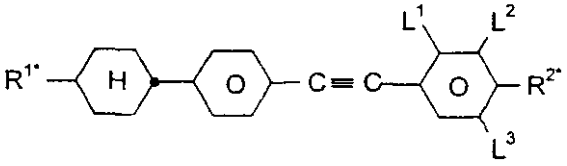
CBC



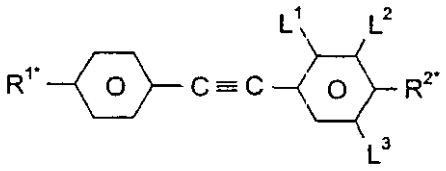
CH



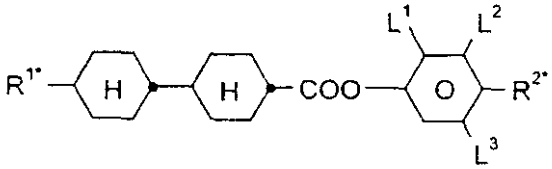
CCP



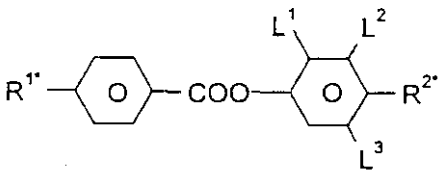
CPTP



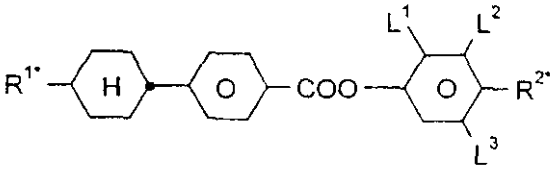
PTP



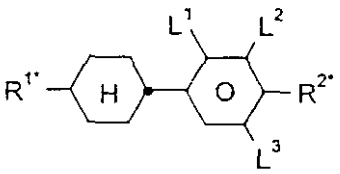
CP



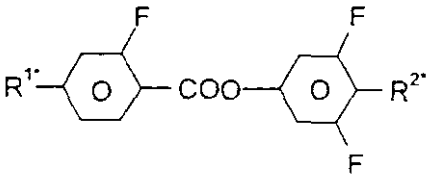
ME



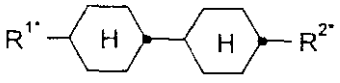
HP



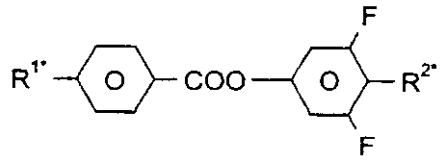
PCH



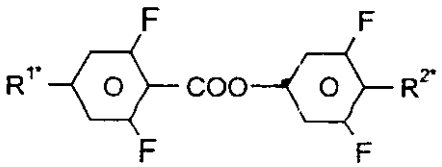
GZU



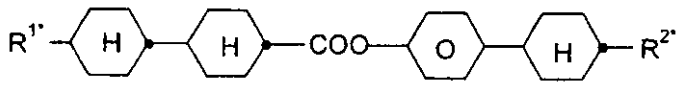
CCH



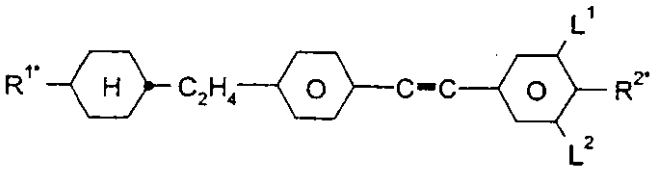
PZU



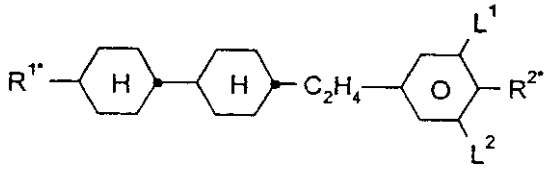
UZU



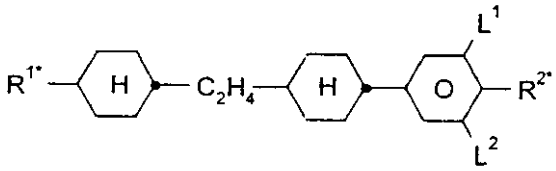
CCPC



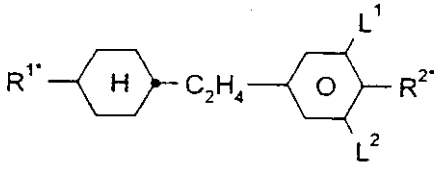
CEPTP



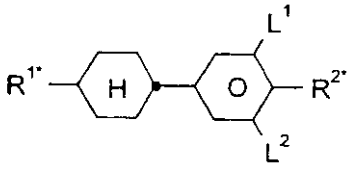
ECCP



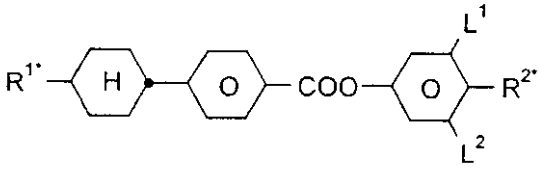
CECP



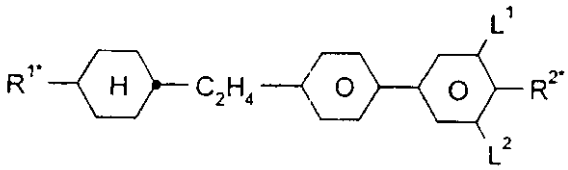
EPCH



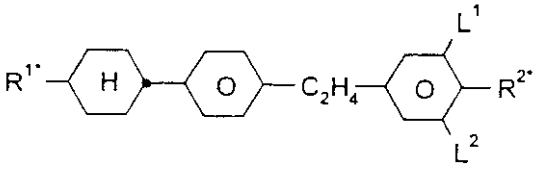
PCH



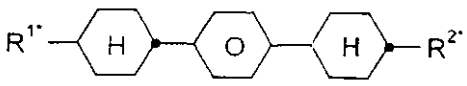
CPZP



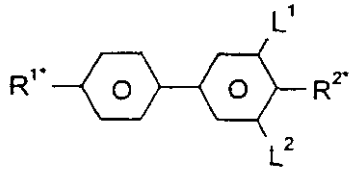
BECH



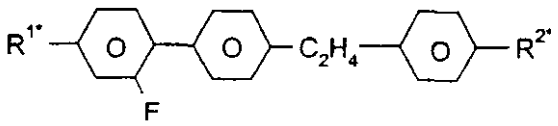
EBCH



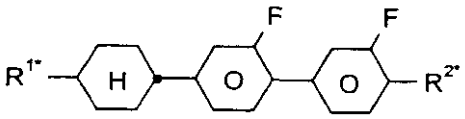
CPC



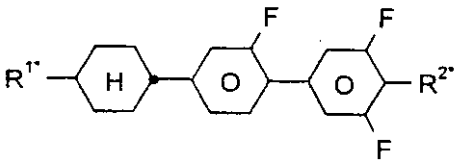
B



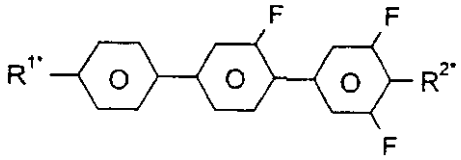
FET-nF



CGG

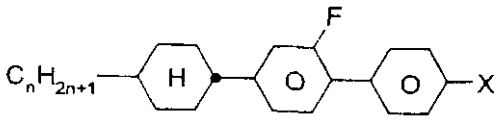


CGU

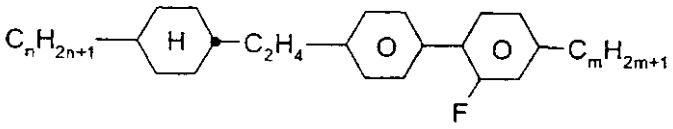


PGU

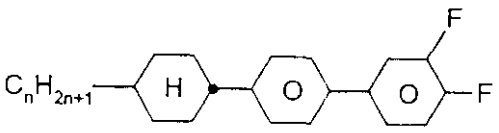
Table B:



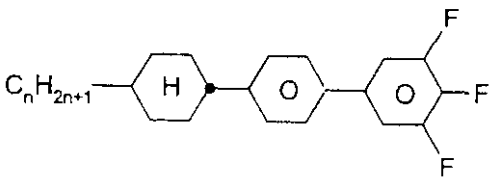
BCH-n.Fm



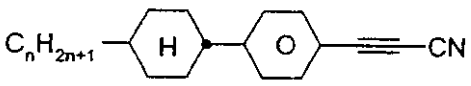
Inm



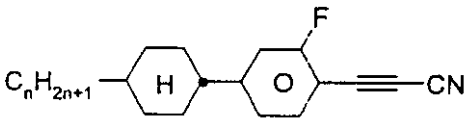
BCH-nF.F



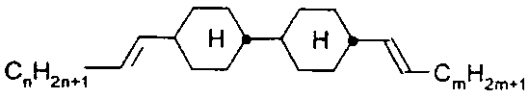
BCH-nF.F.F



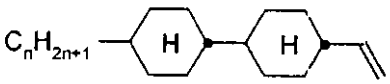
CP-n-AN



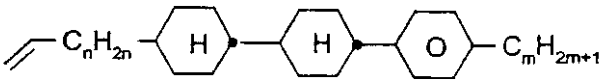
CG-n-AN



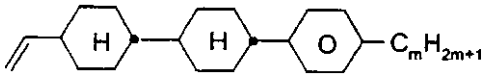
CC-nV-Vm



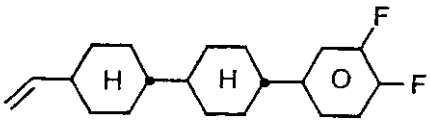
CC-n-V



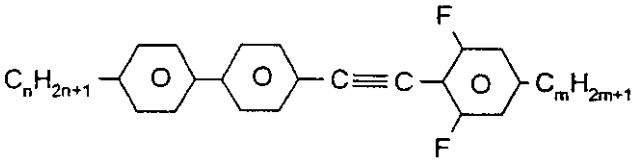
CCP-Vn-m



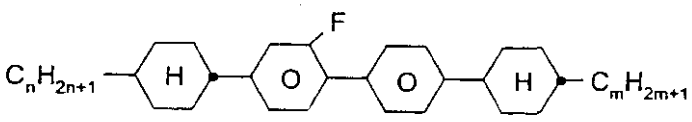
CCP-V-m



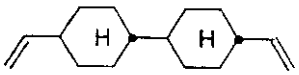
CCG-V-F



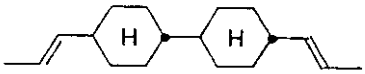
PPTUI-n-m



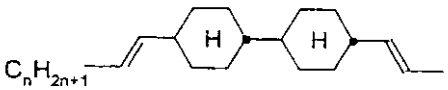
CBC-nmF



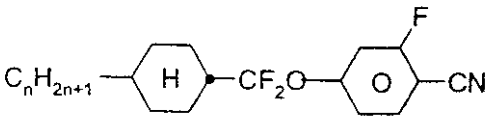
CC-V-V



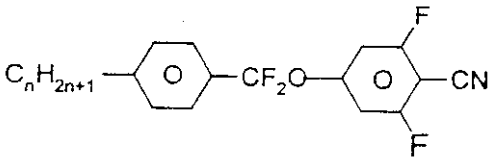
CC-1V-V1



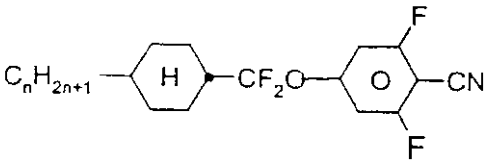
CC-nV-V1



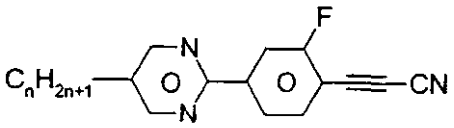
CQG-n-N



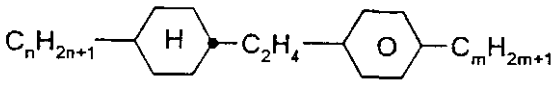
PQU-n-N



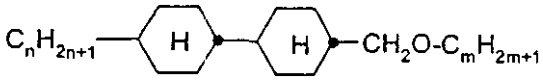
CQU-n-N



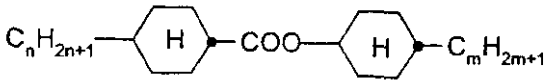
MG-n-AN



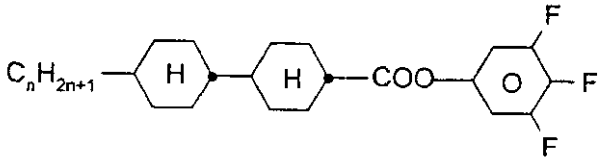
ECCP-nm



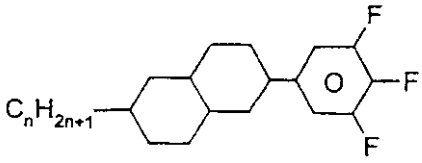
CCH-n1EM



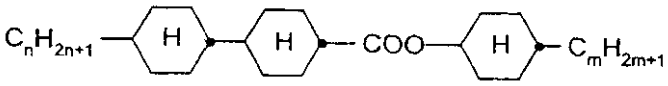
OS-nm



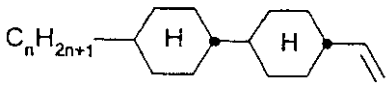
CCZU-n-F



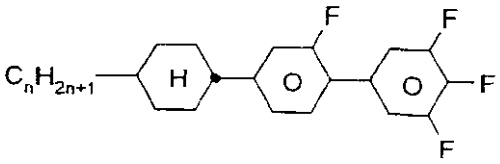
DecU-n-F



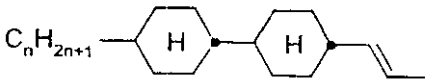
CH-nm



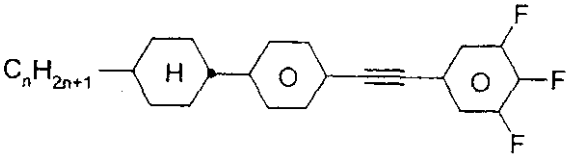
CC-n-V



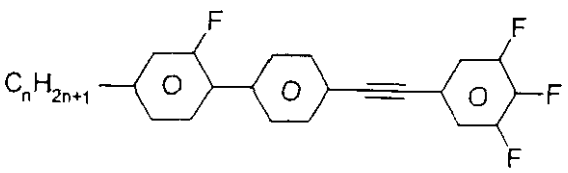
CGU-n-F



CC-n-V1



CPTU-n-F



GPTU-n-F

下述实施例用于说明本发明，但并非是对本发明的限制．采用以下的缩写：

cl.p	清亮点(向列型-各向同性相转变温度)
S-N	近晶-向列相转变温度
visc.	流动粘度(mm^2/s，20℃，除非另有说明)
Δn	光学各向异性(589 nm，20℃)
S	特征线陡度=V_{90}/V_{10}
V_{10}	阈值电压=在相对 10%对比度时的特征电压
V_{90}	在相对对比度为 90%时的特征电压
t_{ave}	$(t_{on} + t_{off})/2$(平均响应时间)
t_{on}	直至达到最大对比度 90%时接通时的时间
t_{off}	直至达到最大对比度 10%时切断时的时间
mux	多元率
T_{store}	以小时计的低温贮藏稳定性(-20℃，-30℃，-40℃)

在本文中，所有的温度均以℃给出。百分比为重量百分比。所有的值相对于 20℃，除非另有说明．除非另有说明，显示器在多元率为 1/240 和偏压 1/16 下表示，并且扭转角为 240°．

实施例 1

ME2N.F	5.0	%	澄清点 [°C]:	83.4
ME3N.F	6.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1316
ME4N.F	9.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	19.1
CG-3-AN	10.0	%	γ_1 [mPa · s]:	153
PCH-3N.F.F	13.0	%		
CCG-V-F	21.0	%		
CCPC-33	5.0	%		
CCPC-34	5.0	%		
CPTU-3-F	10.0	%		
CCP-V-1	14.0	%		
CC-5-V	2.0	%		

实施例 2

ME2N.F	5.0	%	澄清点 [°C]:	83.8
ME3N.F	6.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1322
ME4N.F	9.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	19.1
CG-3-AN	10.0	%	γ_1 [mPa · s]:	154
PCH-3N.F.F	13.0	%		
CCG-V-F	21.0	%		
CCPC-33	5.0	%		
CCPC-34	5.0	%		
GPTU-3-F	6.0	%		
CCP-V-1	17.0	%		
CC-5-V	3.0	%		

实施例3

ME2N.F	6.0	%	澄清点 [°C]:	83.1
ME3N.F	6.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1339
ME4N.F	10.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	19.2
CG-3-AN	10.0	%	γ_1 [mPa · s]:	146
PCH-3N.F.F	13.0	%		
CC-5-V	11.0	%		
CCG-V-F	21.0	%		
CCPC-33	5.0	%		
CCPC-34	5.0	%		
CCPC-35	5.0	%		
PPTUI-3-2	6.0	%		
CCP-V-1	2.0	%		

实施例4

ME2N.F	5.0	%	澄清点 [°C]:	83.1
ME3N.F	5.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1344
ME4N.F	8.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	19.1
MG-5-AN	9.0	%	γ_1 [mPa · s]:	138
PCH-3N.F.F	13.0	%		
CC-5-V	18.0	%		
CCG-V-F	21.0	%		
CCPC-33	5.0	%		
CCPC-34	5.0	%		
CCPC-35	5.0	%		
PPTUI-3-2	6.0	%		

实施例 5

ME2N.F	3.0	%	澄清点 [°C]:	94.8
ME3N.F	4.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1355
ME4N.F	10.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	13.7
CG-3-AN	8.0	%	γ_1 [mPa · s]:	130
CC-5-V	19.0	%		
CCG-V-F	20.0	%		
CCP-V-1	10.0	%		
CCP-V2-1	7.0	%		
CCPC-33	4.0	%		
CCPC-34	3.0	%		
GPTU-3-F	10.0	%		
PTP-102	2.0	%		

实施例 6

ME2N.F	3.0	%	澄清点 [°C]:	95.4
ME3N.F	3.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1354
ME4N.F	12.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	13.7
CG-3-AN	8.0	%	γ_1 [mPa · s]:	127
CC-5-V	18.0	%		
CCG-V-F	20.0	%		
CCP-V-1	10.0	%		
CCP-V2-1	6.0	%		
CBC-33	4.0	%		
CBC-53	3.0	%		
CPTU-3-F	10.0	%		
PTP-102	3.0	%		

实施例 7

ME2N.F	4.0	%	澄清点 [°C]:	95.0
ME3N.F	4.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1368
ME4N.F	12.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	13.7
CG-3-AN	8.0	%	γ_1 [mPa · s]:	113
CC-5-V	23.0	%		
CCG-V-F	20.0	%		
CCP-V-1	13.0	%		
CCPC-33	3.0	%		
CCPC-34	3.0	%		
PPTUI-3-2	10.0	%		

实施例 8

ME2N.F	3.0	%	澄清点 [°C]:	95.5
ME3N.F	3.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1369
ME4N.F	10.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	13.7
MG-5-AN	8.0	%	γ_1 [mPa · s]:	113
PCH-302	6.0	%		
CCG-V-F	20.0	%		
CCP-V-1	15.0	%		
CCPC-33	3.0	%		
CCPC-34	3.0	%		
PPTUI-3-2	8.0	%		
CC-5-V	21.0	%		

实施例 9

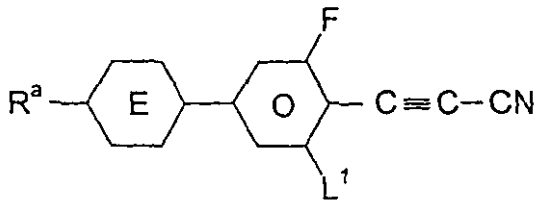
ME2N.F	6.0	%	澄清点 [°C]:	84.1
ME3N.F	6.0	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1316
ME4N.F	10.0	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	19.1
CG-3-AN	10.0	%	γ_1 [mPa · s]:	153
PCH-3N.F.F	13.0	%		
CC-5-V	10.5	%		
CCG-V-F	21.0	%		
CCPC-33	4.0	%		
CCPC-34	4.0	%		
CBC-33F	3.0	%		
CPTP-301	3.5	%		
CPTP-302	4.0	%		
CCP-V-1	5.0	%		

实施例10

ME2N.F	4.25	%	澄清点 [°C]:	95.3
ME3N.F	4.25	%	Δn [589 nm, 20°C]:	0.1371
ME4N.F	12.00	%	Δε [1 kHz; 20°C]:	13.7
CG-3-AN	8.00	%	γ_1 [mPa · s]:	121
CC-5-V	19.50	%		
CCG-V-F	20.00	%		
CCP-V-1	10.00	%		
CCP-V2-1	8.50	%		
CBC-33F	3.00	%		
PTP-102	4.50	%		
CPTP-301	3.00	%		
CPTP-302	3.00	%		

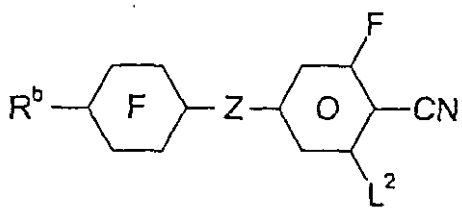
Abstract

The invention relates to liquid-crystalline mixtures which are distinguished by the fact that they comprise one or more compounds of the formula IA



IA

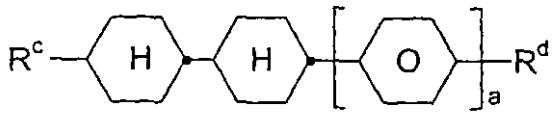
one or more compounds of the formula IB



IB

and

one or more compounds of the formula IC



IC

in which

R^a, R^b, R^c, R^d, ring E, ring F, Z, L^{1-4} and a are as defined in Claim 1, and to the use thereof in TN, STN and IPS displays.