

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51)

Int. Cl.²: G 02 F 1/13
C 09 K 3/34
//
G 04 C 17/00

(12)

AUSLEGESCHRIFT A3

(11)

612 566 G

- (21) Gesuchsnummer: 16757/75
- (61) Zusatz von:
- (62) Teilgesuch von:
- (22) Anmeldungsdatum: 23. 12. 1975
- (30) Priorität: Japan, 30. 01. 1975 (50-12748)
- (42) Gesuch bekanntgemacht: } 15. 08. 1979
(44) Auslegeschrift veröffentlicht: }
- (71) Patentbewerber: Kabushiki Kaisha Suwa Seikosha, Tokyo (Japan)
- (74) Vertreter: Dr. Arnold R. Egli, Zürich
- (72) Erfinder: Sadao Kanbe, Suwa-shi/Nagano-ken (Japan)
- (56) Recherchenbericht siehe Rückseite

(54) Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung für elektronische Geräte

(57) Die Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung für elektronische Geräte wie Armbanduhren enthält in der aktiven Schicht zwischen den Elektroden nematisches Flüssigkristallmaterial, das ein Gemisch mindestens vier verschiedener Benzoessäurephenylesterderivate ist. Sie benötigt eine sehr geringe Steuerungsspannung und zeichnet sich durch sehr geringen Stromverbrauch aus. Die Flüssigkristalle sind weiss, ausserordentlich stabil und weisen einen sehr weiten Temperaturbereich zwischen Schmelzpunkt und Klärpunkt auf. Insbesondere ist diese geeignet für Geräte, die in Gebieten mit kaltem Klima zum Einsatz kommen.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

16 757/75

I.I.B. Nr.:

H0 12 125

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
	FR - A - 2 227 052 (MERCK PATENT GmbH) - Seite 23, Patentanspruch 1; Seite 8, Zeile 36 bis Seite 9, Zeile 2; Seite 9, Zeile 23 bis Seite 10, Zeile 6; Seite 10, Zeile 25 - 26; Seite 11, Zeile 18 - 23; Seite 16, Zeile 5. ----- DE - A - 2 261 548 (K.K.DAINI SEIKOSHA) * Seite 2, Zeile 6 bis Seite 3, Zeile 5; Beispiele 1 bis 5; Patentansprüche 1 bis 6 * ----- DE - A - 2 352 151 (MATSUHITA) * Tabellen I bis V, Patentansprüche 1 bis 14 * -----	Patent- an- spruch Patent- an- spruch Patent- an- spruch
Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.²)		
Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente: X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument &: membre de la même famille, document correspondant Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument		

Etendue de la recherche/Umfang der Recherche

Revendications ayant fait l'objet de recherches
Recherchierte Patentansprüche:

Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches
Nicht recherchierte Patentansprüche:

Raison:
Grund:

Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche

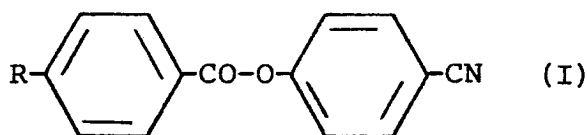
24. Februar 1977

Examineur I.I.B./I.I.B. Prüfer

PATENTANSPRÜCHE

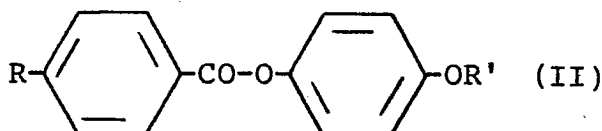
1. Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung für elektronische Geräte, dadurch gekennzeichnet, dass deren nematisches Flüssigkristall-Material der aktiven Schicht zwischen den Elektroden

(A) mindestens eine Verbindung der Formel I



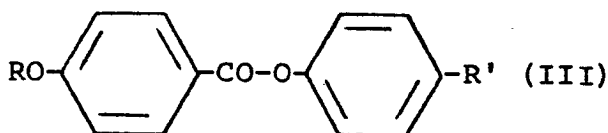
worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit drei bis neun Kohlenstoffatomen bedeutet, und

(B) mindestens eine Verbindung der Formel II



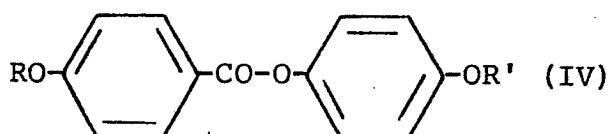
worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten,

(C) mindestens eine Verbindung der Formel III



worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

(D) mindestens eine Verbindung der Formel IV



worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthält.

2. Anzeigevorrichtung gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat, p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amybenzoat, p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat und p-n-Octyloxyphenyl-p'-hexyloxybenzoat enthält.

3. Anzeigevorrichtung gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie p-Cyanophenyl-p'-n-butybenzoat (vorzugsweise in einer Menge von 10 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge der Flüssigkristallmischung), p-Cyanophenyl-p'-n-amybenzoat (vorzugsweise 14 %), p-Cyanophenyl-p'-n-heptylbenzoat (vorzugsweise 22 %), p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat (vorzugsweise 24 %), p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amybenzoat (vorzugsweise 10 %), p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat (vorzugsweise 10 %) und p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat (vorzugsweise 10 %) enthält.

4. Anzeigevorrichtung gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie p-n-Heptyl-p'-cyanobiphenyl (vorzugsweise in einer Menge von 10 Gew. %, bezogen auf die Gesamtmenge an Flüssigkristallmischung), p-Cyanophenyl-p'-n-amybenzoat (vorzugsweise 14 %), p-Cyanophenyl-p'-n-heptylbenzoat (vorzugsweise 22 %), p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat (vorzugsweise 24 %), p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amybenzoat (vorzugsweise 10 %), p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat (vorzugsweise 10 %) und p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat (vorzugsweise 10 %) enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung für elektronische Geräte, insbesondere für Armbanduhren, die eine sehr geringe Spannungsversorgung benötigt und sich durch einen sehr geringen Stromverbrauch auszeichnet. Die neue Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung enthält ein Gemisch neuer nematischer Flüssigkristalle, die weiss sind, die ferner ausserordentlich stabil sind und die einen sehr weiten Temperaturbereich zwischen Schmelzpunkt und Klärpunkt aufweisen und daher für die Anwendung in Gebieten mit kaltem Klima besonders geeignet sind.

Die Elektronik hat sich in den letzten Jahren so weit entwickelt, dass ein Anzeigematerial erforderlich ist, das billig ist und auf geringe Spannungen anspricht. Flüssigkristalle werden als vielversprechendes Anzeigematerial angesehen, das die obigen Anforderungen erfüllt. Flüssigkristalle haben in verschiedenen Bereichen bereits Anwendung gefunden.

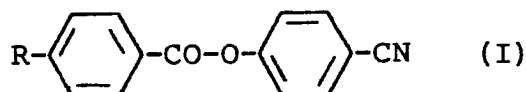
Diese vielversprechenden flüssigen Kristalle bestehen aus meist langgestreckten organischen Molekülen. Im allgemeinen gehen chemische Verbindungen beim Erwärmen von dem normalen festen in den normalen flüssigen und dann in den gasförmigen Zustand über. Flüssigkristalle gehen jedoch nicht direkt von dem normalen festen in den normalen flüssigen über, sondern machen dabei einen kristallinen-flüssigen Zustand durch, in dem sie sowohl die Eigenschaften einer festen wie einer flüssigen Phase haben. Ebenso wie es ihrer Struktur nach verschiedene feste Phasen gibt, gibt es auch verschiedene flüssigkristalline Phasen, die man als «nematisch» (fadenartig), «cholesterinisch» (auch cholesterisch) und «smektisch» (seifenartig) bezeichnet. Diese unterschiedlichen Strukturen beruhen auf einer unterschiedlichen Orientierung der Moleküle in den flüssigen Kristallen.

Die Anzeigeelemente, in denen die oben erwähnten besonderen Molekülzustände angewendet werden, sind Flüssigkristallanzeigeelemente. Die heutzutage hauptsächlich zur Anwendung kommenden Methoden sind die Lichtstreuungsmethode und die Feldeffekttypmethode. Die vorliegende Erfindung betrifft Flüssigkristallzusammensetzungen, die in Anzeigeelementen der Feldeffekttypmethode angewendet werden. Obwohl die flüssigen Kristalle für Anzeigematerialien sehr vielversprechend sind, weisen die herkömmlichen Flüssigkristallmaterialien folgende Nachteile auf, die Verbesserungsbedürftigkeit sind.

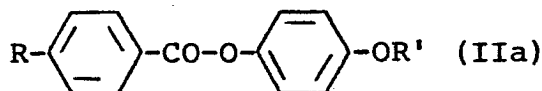
1. Die Instabilität der als Flüssigkristalle verwendeten organischen Verbindungen. Hauptsächlich wurden als Materialien für Flüssigkristalle Schiffsche Basen verwendet, bei denen die C=N-Doppelbindung hauptsächlich in der Mitte des Moleküls sitzt (diese Kristalle werden im folgenden «Schiffsche Flüssigkristalle» genannt), und daher waren die Flüssigkristalle feuchtigkeitsempfindlich. Wegen der leichten Zerstörbarkeit waren die Schiffschen Flüssigkristalle schwer zu handhaben.

2. Flüssigkristalle vom Typ der Azoxyverbindungen (im folgenden als «Azoxyflüssigkristalle» bezeichnet) sind verhältnismässig stabil. Diese Azoxyflüssigkristalle haben jedoch den Nachteil, dass sie sichtbares Licht absorbieren und daher schon durch sichtbares Licht zerstört werden. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wird die Anzeigevorrichtung durch ein Farbfilter geschützt, weshalb die ganze Anzeigevorrichtung in einer speziellen Farbe gefärbt sein muss und daher dunkel ist, so dass die Anzeigefähigkeit geschwächt ist.

3. Es gibt weisse und stabile Flüssigkristalle, die eine Esterbindung im Zentrum des Moleküls aufweisen und die die oben erwähnten Nachteile nicht aufweisen; (diese Kristalle werden im folgenden als «Esterflüssigkristalle» bezeichnet). Diese bekannten Esterflüssigkristalle weisen jedoch einen stark eingeschränkten Temperaturbereich sowie Anwendungsbereich auf. Beispielsweise könnte man sich Flüssigkristalle durch Vermischen verschiedener Arten von Verbindungen der Formel

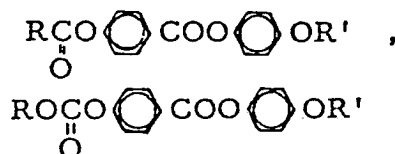


denken. Diese Flüssigkristalle haben jedoch den Nachteil, dass die Höchsttemperatur (Klärpunkt, im folgenden auch als C.P. bezeichnet), wo der flüssigkristalline Zustand in den normalflüssigen Zustand übergeht, bei 50° C und darunter liegt, was zu niedrig ist. Die Flüssigkristalle, die durch Vermischen von Verbindungen der Formel

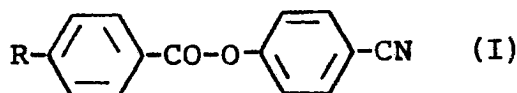


worin R und R' geradkettige Alkylketten bedeuten, erhalten werden, sind ebenfalls ungenügend, da der Klärpunkt ebenfalls nicht mehr als 50° C beträgt.

Um Flüssigkristalle mit höherem Klärpunkt zu erhalten, wurden Esterflüssigkristalle vorgeschlagen, worin Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R und R' geradkettige Alkylgruppen bedeuten, mit den genannten Esterflüssigkristallen der Formel



vermischt werden. Hierdurch wurden Flüssigkristalle mit höherem Klärpunkt erhalten. Bei der Durchführung von Dauertests mit Anzeigeelementen, die diese Flüssigkristalle verwendeten, zerfiel jedoch die Orientierung der Moleküle, und eine Anzeige war unmöglich. Es wurde festgestellt, dass das Auseinanderfallen der Molekülorientierung durch die Hydroxylgruppe verursacht wurde, die die Auflösung der Estergruppe am Ende des Moleküls des Flüssigkristalls bewirkte.

Ausserdem können die Esterflüssigkristalle im Vergleich zu den Schiffschen Flüssigkristallen und den Azoxyflüssigkristallen nicht längere Zeit im unterkühlten Zustand bleiben, so dass es schwierig ist, Gegenstände mit diesen Flüssigkristallen in nördlichen Zonen zu verwenden.

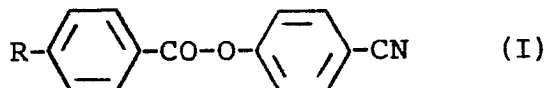
Aus der FR-PA 2 227 052 sind nematische Flüssigkristallmischungen bekannt, die Benzoessäurephenylesterderivate und Benzoessäurephenylesternitrile enthalten. Der Temperaturbe-

reich, in dem diese Gemische nematische Flüssigkristalleigenschaften zeigen, ist jedoch nicht weit genug, um die Anwendung in sehr kaltem Klima zu erlauben. Das gleiche gilt für die in der DE-OS 2 261 548 vorgeschlagenen Benzoessäurephenylesterderivate.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung für elektronische Geräte zu schaffen, die weisse, stabile, nematische Flüssigkristallzusammensetzungen enthält, die die oben erwähnten Nachteile überwinden und innerhalb eines weiten Temperaturbereichs verwendet werden können.

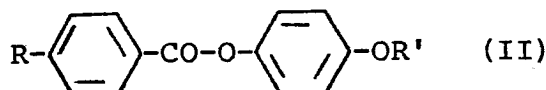
Gegenstand der Erfindung ist eine Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung, die

(A) mindestens eine Verbindung der Formel I



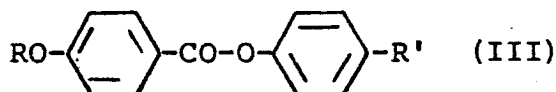
worin R eine geradkettige Alkylgruppe mit drei bis neun Kohlenstoffatomen bedeutet, und

B) mindestens eine Verbindung der Formel II



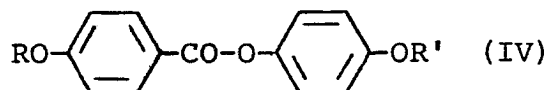
worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten,

(C) mindestens eine Verbindung der Formel III



worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, und

(D) mindestens eine Verbindung der Formel IV



worin R und R', die gleich oder verschieden sind, eine geradkettige Alkylgruppe mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen bedeuten, enthalten.

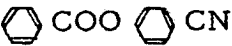
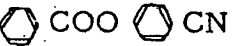
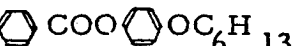
Einige besonders bevorzugte typische, in den erfindungsgemässen Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen verwendeten

Verbindungen sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	Strukturformel	Name der Verbindung	Temperaturcharakteristika (°C)
1	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	p-Cyanophenyl-p'-n-butylbenzoat	$\text{C} - 66 - \text{I}$ N 42
2	$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	p-Cyanophenyl-p'-n-amybenzoat	$\text{C} - 63 - \text{I}$ N 56
3	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	p-Cyanophenyl-p'-n-hexylbenzoat	$\text{C} \frac{41,5}{N} \frac{45,5}{I}$

Tabelle I (Fortsetzung)

	Strukturformel	Name der Verbindung	Temperatur- charakteristika (°C)
4	C_7H_{15} 	p-Cyanophenyl-p'-n-heptylbenzoat	C <u>44</u> N <u>56,5</u> I
5	C_8H_{17} 	p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat	C <u>46</u> N <u>53,5</u> I
6	C_5H_{11} 	p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amylbenzoat	C <u>40</u> N <u>59</u> I
7	C_6H_{13} 	p-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	C <u>54</u> N <u>89</u> I
8	C_6H_{13} 	p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	C <u>43</u> N <u>63</u> I
9	C_5H_{11} 	p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-amylbenzoat	C <u>49</u> N <u>83</u> I

Die in der letzten Spalte angegebenen Bezeichnungen C, N und I bedeuten: C = Kristallzustand,
N = nematischer Flüssigkristallzustand und
I = isotroper flüssiger Kristallzustand.

Typische Eigenschaften der Bestandteile einer solchen in der erfindungsgemässen Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung

verwendeten Mischung sind in der folgenden Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Verbindung Nr.	Strukturformel	Name der Verbindung	Temperaturbereich der Flüssigkristalle (°C)
5	C_8H_{17} 	p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat	46–53,5
6	C_5H_{11} 	p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amylbenzoat	40–59
8	C_6H_{13} 	p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	43–63
7	C_6H_{13} 	p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	54–89

Die Kombination der vier Gruppen von Flüssigkristallen ergibt die folgenden besonders überlegenen Eigenschaften:

1. Durch Verbindung der vier Typen von Flüssigkristallen ergibt sich ein hinreichend niedriger Schmelzpunkt für die Flüssigkristallmischung.
2. Der Flüssigkristall der Formel I ist für Flüssigkristalle nach der Feldeffekttypmethode unerlässlich.
3. Die Flüssigkristalle der Formeln II und III sind zur Beschleunigung der Ansprechgeschwindigkeit erforderlich. Der Flüssigkristall der Formel III bewirkt, dass die Mischung den unterkühlten Zustand für längere Zeit bewahrt.

4. Der Flüssigkristall der Formel IV ist erforderlich, um den Klärpunkt zu sichern.

- 60 Wie oben erwähnt, bewirkt die Kombination der Flüssigkristalle der Formeln I, II, III und IV besonders hervorste-
chende Eigenschaften für die Flüssigkristallkombination, da
jeder einzelne Flüssigkristall seine eigene Natur zeigt. Die be-
sonders überragenden Eigenschaften der erhaltenen Flüssig-
kristallmischung sind unten in Beispiel 1 näher dargestellt.

Im folgenden werden an Hand von Beispielen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Verb. Nr.	Strukturformel	Name der Verbindung	Anteil Gew. %	Temp.-Bereich Flüssigkristalle
1	C_4H_9  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-butylbenzoat	10%	
2	C_5H_{11}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-amylobenzoat	14%	
4	C_7H_{15}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-heptylbenzoat	22%	
5	C_8H_{17}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat	24%	-6 ~ 5,7°C
6	C_5H_{11}  COO  OC_6H_{13}	p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amylobenzoat	10%	
8	$C_6H_{13}O$  COO  C_7H_{15}	p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	10%	
7	$C_6H_{13}O$  COO  OC_8H_{17}	p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	10%	

Der Klärpunkt dieser Flüssigkristallmischung ist genügend hoch, nämlich 57° C; diese Temperatur reicht für normale Anzeigezellen aus. Der Schmelzpunkt ist -6° C und liegt damit erheblich niedriger als der bekannter Esterflüssigkristalle (0° C). Der Schmelzpunkt liegt für normale Anzeigezellen ebenfalls genügend tief. Bei der Durchführung von Unterkühlungstests auf Anzeigezellen, die mit dem obigen Flüssigkristallgemisch gefüllt sind, kristallisiert der Flüssigkristall auch

bei Temperaturen von -15° C und mehr innerhalb von 15 Stunden nicht aus. Daraus ergibt sich, dass Anzeigezellen, die mit dieser Flüssigkristallmischung gefüllt sind, auch in kalten Zonen angewendet werden können. In den folgenden beiden Beispielen 2 und 3 werden ähnliche Zusammensetzungen wie in Beispiel 1 angegeben, die die gleichen guten Eigenschaften wie die Flüssigkristallmischung gemäss Beispiel 1 zeigen.

Beispiel 2

Strukturformel	Name der Verbindung	Anteil (Gew. %)	Temperaturbereich
C_7H_{15}  -  - CN	p-n-Heptyl-p'-cyano-biphenyl	10%	
C_5H_{11}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-amylobenzoat	14%	
C_7H_{15}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-heptylbenzoat	22%	
C_8H_{17}  COO  CN	p-Cyanophenyl-p'-n-octylbenzoat	24%	-7 bis 56°C
C_5H_{11}  COO  OC_6H_{13}	p-n-Hexyloxyphenyl-p'-n-amylobenzoat	10%	
$C_6H_{13}O$  COO  C_7H_{15}	p-n-Heptylphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	10%	
$C_6H_{13}O$  COO  OC_8H_{17}	p-n-Octyloxyphenyl-p'-n-hexyloxybenzoat	10%	

Beispiel 3

Der Flüssigkristall wurde durch Zusatz von 1 % p-Methoxy-

phenyl (CH_3O  OH) zu der Flüssigkristallmischung

gemäss Beispiel 1 hergestellt.

Die erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen mit den vorstehend erwähnten vorteilhaften Eigenschaften können für die verschiedensten Anzeigeeinheiten einer Vielzahl von Apparaten angepasst werden. Sie können ebenso für die Anzeigeeinheiten von elektronischen Rechengeralten oder Uhren, insbesondere wegen ihres geringen Stromverbrauchs und der geringen erforderlichen Spannung für Armbanduhren verwendet werden.

Für Versuchszwecke wurde eine Uhr hergestellt, die eine erfindungsgemässe Flüssigkristallmischung im Anzeigeteil enthielt. Bei der Prüfung wurde festgestellt, dass keinerlei Probleme hinsichtlich der Lebensdauer, dem Anzeigekontrast usw. auftraten. Eine schematische Ansicht und ein Blockdiagramm der zu Versuchszwecken hergestellten Uhr sind in den Fig. 1 und 2 angegeben.

Fig. 1 stellt eine schematische Ansicht einer Armbanduhr dar, die unter Verwendung einer erfindungsgemässen Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung hergestellt worden ist.

Fig. 2 ist ein Blockdiagramm dieser Armbanduhr.

Bei Armbanduhren spielt ausser der Frage der Lebensdauer der Anzeigezelle und des Kontrastes die Ansprechgeschwindigkeit eine grosse Rolle. Daher wurde die Veränderung der Ansprechzeit gegen die Temperatur gemessen und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Üblicherweise war bisher angenommen worden, dass die Ansprechgeschwindigkeit der Esterflüssigkristalle wegen der hohen Viskosität gering ist. Die Ergebnisse von Versuchen mit den bekannten Esterflüssigkristallen hatte diese Meinung bestätigt. Die Ansprechgeschwindigkeit der erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen ist jedoch nicht nur höher als diejenige der bisher bekannten Esterflüssigkristalle, sondern auch höher als diejenige von Schiffchen Flüssigkristallen und darüber hinaus ist die Ansprechgeschwindigkeit gleich derjenigen von bekannten Azoxyflüssigkristallen. Die Beziehung zwischen der Ansprechgeschwindigkeit und der Temperatur bei Schiffchen Flüssigkristallen und Azoxyflüssigkristallen sind in den

Fig. 4 bzw. 5 dargestellt. Aus dem Voranstehenden ergibt sich, dass die erfindungsgemässen Flüssigkristallmischungen für die Anzeigezellen von Armbanduhren besonders gut geeignet sind.

Fig. 3 zeigt die Beziehung zwischen der Ansprechgeschwindigkeit und der Temperatur bei einer Flüssigkristallmischung.

Fig. 4 zeigt die Beziehung zwischen der Ansprechgeschwindigkeit und der Temperatur bei einem Schiffchen Flüssigkristall.

Fig. 5 zeigt die Beziehung zwischen der Ansprechgeschwindigkeit und der Temperatur bei einem Azoxyflüssigkristall.

In den Fig. 3 bis 5 ist die Ordinate logarithmisch unterteilt.

Anhand der Flüssigkristallmischung des Beispiels 1 werden die Kontrast- und Ansprechcharakteristika einer Anzeigezelle, in der eine erfindungsgemässe Flüssigkristallmischung zur Anwendung kommt, erläutert.

In Fig. 6 ist auf der Abszisse die Spannung in Volt und auf der Ordinate die Lichtdurchlässigkeit in Prozent des einstrahlenden Lichts angegeben. Eine Durchlässigkeit von 100% bedeutet die Lichtmenge, die durch die Mischung hindurchtritt, wenn kein elektrisches Feld angelegt ist. Eine Durchlässigkeit von 0% bedeutet die Lichtmenge, die unverändert bleibt, wenn die Spannung erhöht wird. In der Figur sind die Kurven für 30 und 0° C angegeben, der Unterschied zwischen beiden beträgt 0,4 Volt, was sehr wenig ist. Dieser Wert ist viel geringer als der Wert, der bei bekannten Esterflüssigkristallen auftritt (1 bis 2 V). Daher ist es möglich, eine einfachere Schaltung anzuwenden.

In Fig. 7 ist auf der Abszisse die Temperatur in °C und auf der Ordinate die Ansprechzeit in Millisekunden angegeben, wobei die Ordinate eine logarithmische Skala aufweist. Die Ergebnisse sind bei Anlegung einer Spannung von 2,6 V erhalten worden. Aus der Figur ergibt sich, dass die Flüssigkristallmischung gemäss Beispiel 1 eine Ansprechzeit von weniger als 500 Millisekunden aufweist. Diese Ansprechzeit ist erheblich geringer als die Ansprechzeit bekannter Esterflüssigkristalle (eine Sekunde und mehr).

Aus den vorstehenden Beispielen und Figuren ergibt sich, dass die erfindungsgemässen, nematische Flüssigkristallmischungen enthaltenden Flüssigkristall-Anzeigevorrichtungen den bisher bekannten Anzeigevorrichtungen weit überlegen sind.

Fig. 1

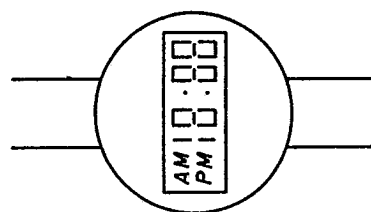


Fig. 2

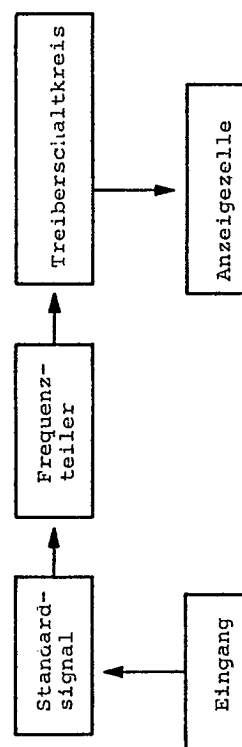


Fig. 3

○ steigend
△ fallend

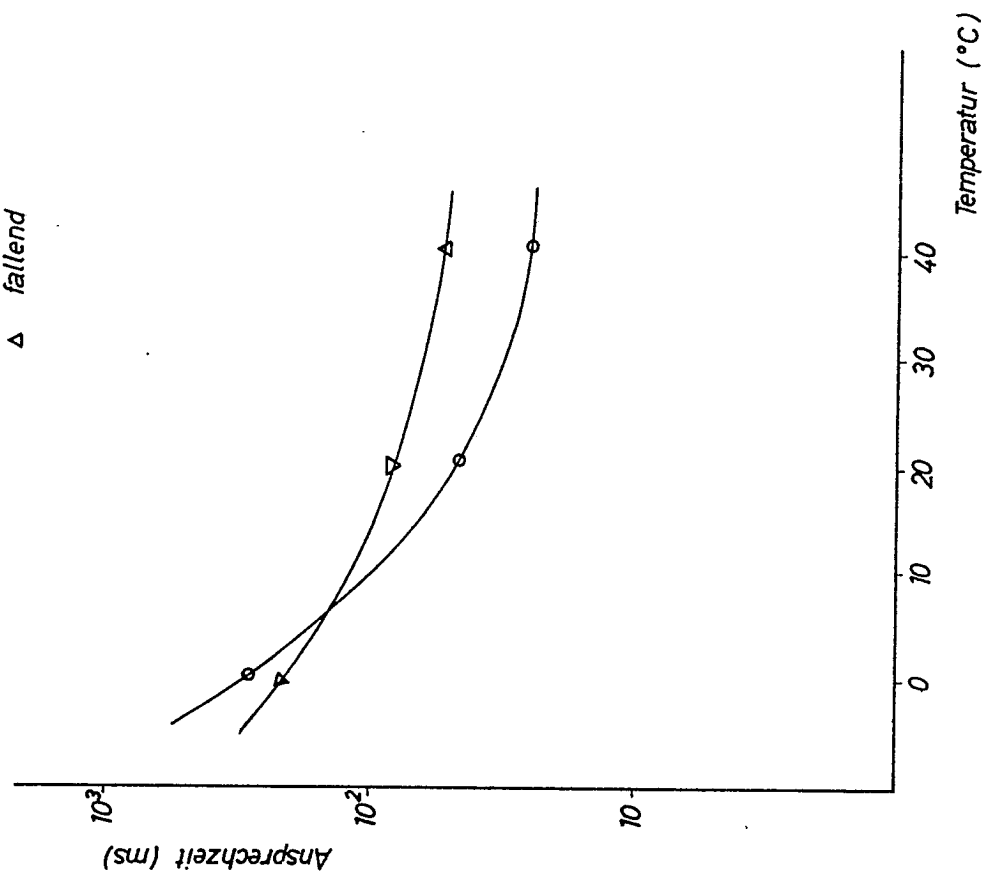


Fig. 5

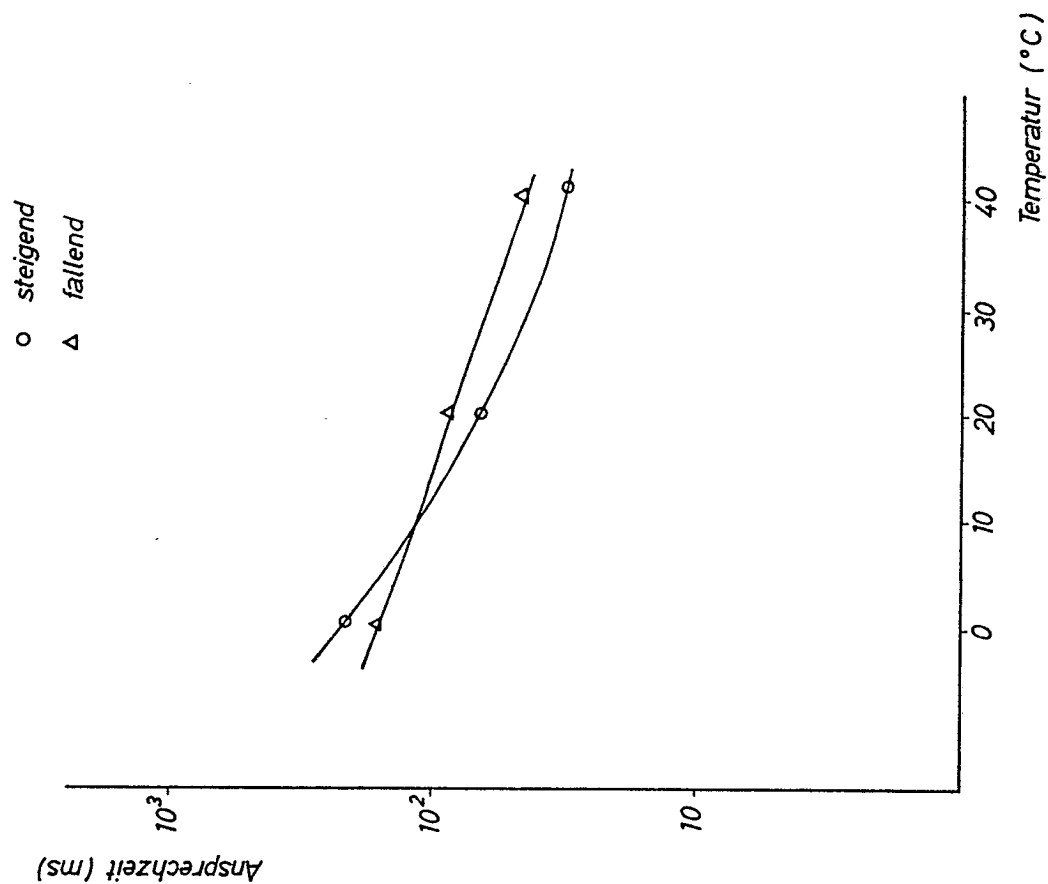


Fig. 4

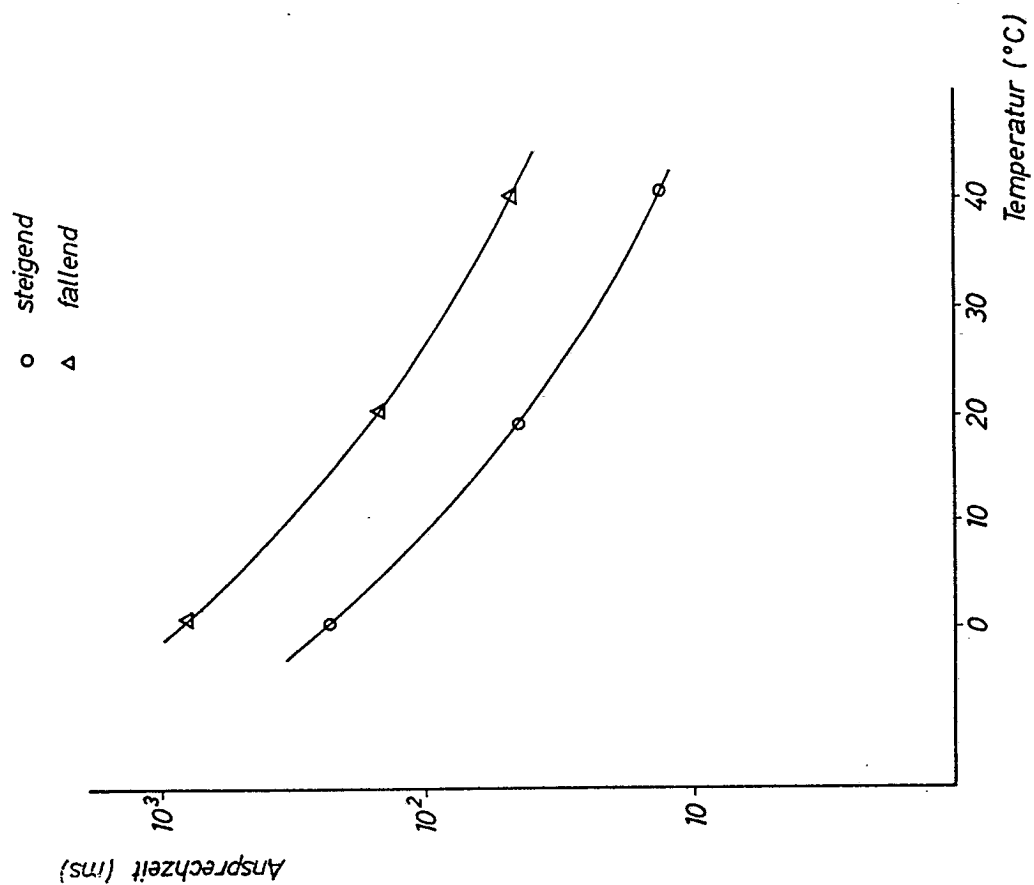


Fig. 6

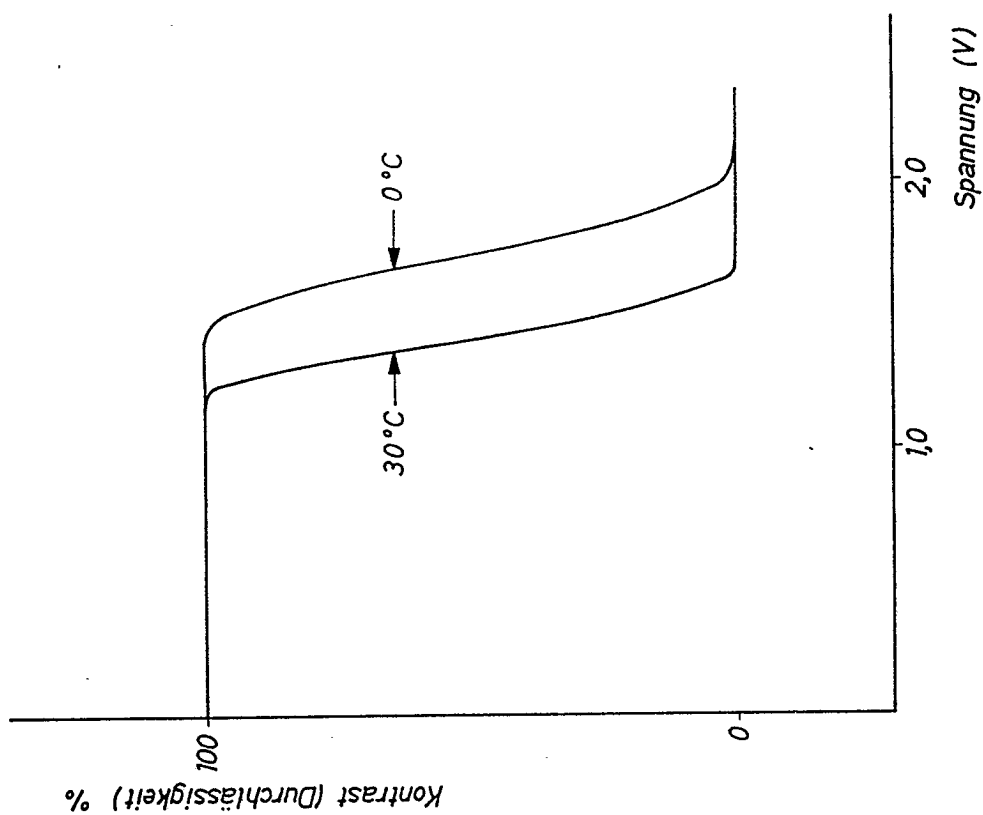


Fig. 7

