

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
1. November 2012 (01.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/146340 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09K 19/18 (2006.01) **H01P 1/18** (2006.01)
G02F 1/13 (2006.01) **C07C 25/24** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/001365

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. März 2012 (28.03.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 018 768.5
27. April 2011 (27.04.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE];
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **REIFFENRATH,
Volker** [DE/DE]; Brunnersweg 10, 64380 Rossdorf (DE).
JASPER, Christian [DE/DE]; Kiesstrasse 57, 64283
Darmstadt (DE). **PAULUTH, Detlef** [DE/DE];
Koenigsberger Strasse 17, 64372 Ober-Ramstadt (DE).
MANABE, Atsutaka [JP/DE]; Im Freijacker 14, 64625
Bensheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

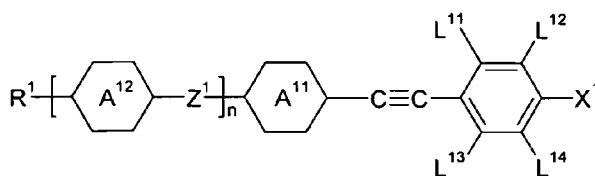
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: COMPOUNDS OF LIQUID CRYSTALLINE MEDIUM AND USE THEREOF FOR HIGH-FREQUENCY
COMPONENTS

(54) Bezeichnung : VERBINDUNGEN FLÜSSIGKRISTALLINES MEDIUM UND DEREN VERWENDUNG FÜR
HOCHFREQUENZBAUTEILE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to compounds of formula (I), to the use thereof for high-frequency components, to liquid
crystalline media containing the compounds and to high-frequency components containing said media, in particular antennas,
especially for the gigahertz range. The liquid crystalline media are designed for example to phase-shift microwaves for tunable
"phased-array" antennas.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I), deren Verwendung für
Hochfrequenzbauteile, flüssigkristalline Medien enthaltend die Verbindungen und diese Medien enthaltende Hochfrequenzbauteile,
insbesondere Antennen, speziell für den Gigahertzbereich. Die flüssigkristallinen Medien dienen beispielsweise zur
Phasenschiebung von Mikrowellen für abstimmbare "phased-array" Antennen.



WO 2012/146340 A1

Verbindungen für ein flüssigkristallines Medium und deren Verwendung für Hochfrequenzbauteile

5 Die vorliegende Erfindung betrifft 1,4-Ethynylbenzol-Derivate mit
Substituenten in 2,3-Position des Benzolrings (vgl. Formel I, Ansprüche),
deren Verwendung für Hochfrequenzbauteile, flüssigkristalline Medien
enthaltend die Verbindungen und diese Medien enthaltende Hochfre-
quenzbauteile, insbesondere Antennen, speziell für den Gigahertzbereich.
10 Die flüssigkristallinen Medien dienen beispielsweise zur Phasenschiebung
von Mikrowellen für abstimmbare „phased-array“ Antennen.

Flüssigkristalline Medien werden seit längerem in elektrooptischen
15 Anzeigen (Liquid Cystal Displays - LCDs) genutzt, um Informationen
anzuzeigen.

1,4-Diethynylbenzolderivate werden in den Druckschriften EP 0968988 A1,
DE 19907941 A1, DE 10120024 A1 und JP 08012599 A als flüssig-
20 kristalline Komponenten vorgeschlagen. Die spezielle Substitution dort
entspricht jedoch nicht dem Substitutionsmuster der im Rahmen dieser
Erfindung wiedergegebenen Verbindungen.

25 In neuerer Zeit werden flüssigkristalline Medien jedoch auch für die
Verwendung in Komponenten, bzw. in Bauteilen, für die Mikrowellen-
technik vorgeschlagen, wie z.B. in DE 10 2004 029 429 A und in JP 2005-
120208 (A).

30 Eine technisch wertvolle Anwendung der flüssigkristallinen Medien in der
Hochfrequenztechnik beruht auf ihrer Eigenschaft, dass sie sich durch
eine variable Spannung in ihren dielektrischen Eigenschaften steuern
lassen, besonders für den Gigahertzbereich. Somit lassen sich abstim-
35 bare Antennen konstruieren, die keine beweglichen Teile beinhalten

(A. Gaebler, A. Moessinger, F. Goelden, et al., "Liquid Crystal-Reconfigurable Antenna Concepts for Space Applications at Microwave and Millimeter Waves," International Journal of Antennas and Propagation, vol. 2009, Article ID 876989, 7 Seiten, 2009. doi:10.1155/2009/876989).

5

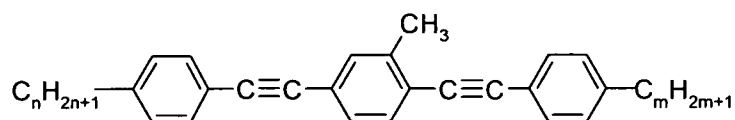
Die Druckschrift A. Penirschke, S. Müller, P. Scheele, C. Weil, M. Wittek, C. Hock und R. Jakoby: „Cavity Perturbation Method for Characterization of Liquid Crystals up to 35 GHz“, 34th European Microwave Conference – Amsterdam, 545-548 beschreibt unter anderen die Eigenschaften der bekannten, flüssigkristallinen Einzelsubstanz K15 (Merck KGaA, Deutschland) bei einer Frequenz von 9 GHz.

10

1-(Phenylethynyl)tolane, nachfolgend auch Bistolanverbindungen genannt, mit einer Alkylsubstitution am zentralen Phenylring sind dem Fachmann bekannt. Z.B. offenbart die Druckschrift S.-T. Wu, C.-S. Hsu, K.-F. Shyu *Appl. Phys. Lett.* (1999), **74** (3), 344-346 verschiedene flüssigkristalline Bistolanverbindungen mit einer lateralen Methylgruppe der Formel

15

20



25

C. S. Hsu, K. F. Shyu, Y.Y. Chuang, S.-T. Wu *Liq. Cryst.* (2000), **27** (2), 283-287 offenbart, neben solchen flüssigkristallinen Bistolanverbindungen mit einer lateralen Methylgruppe, auch entsprechende Verbindungen mit einer lateralen Ethylgruppe und schlägt deren Verwendung u.a. in „liquid crystal optically phased arrays“ vor.

30

DE 10 2004 029 429 A (vgl. oben) beschreibt die Anwendung von herkömmlichen Flüssigkristallmedien in der Mikrowellentechnik, unter anderem in Phasenschiebern. Dort werden bereits flüssigkristalline Medien

35

bezüglich ihrer Eigenschaften im entsprechenden Frequenzbereich untersucht.

5 Die bisher bekannten Zusammensetzungen oder Einzelverbindungen sind jedoch in der Regel mit Nachteilen behaftet. Die meisten von ihnen führen, neben anderen Mängeln, zu unvorteilhaft hohen Verlusten und/oder unzureichenden Phasenverschiebungen bzw. zu geringer Materialgüte.

10 Für die Anwendung in der Hochfrequenztechnik werden flüssigkristalline Medien mit besonderen, bislang eher ungewöhnlichen, ungebräuchlichen Eigenschaften, bzw. Kombinationen von Eigenschaften benötigt.

15 Somit sind neue Komponenten für flüssigkristalline Medien mit verbesserten Eigenschaften erforderlich. Insbesondere müssen der Verlust im Mikrowellenbereich verringert und die Materialgüte (η) verbessert werden. Für abstimmbare Antennen werden auch flüssig-
20 kristalline Medien mit schneller Reaktionszeit auf eine geänderte Spannung zwischen den Elektroden der Zelle gefordert.

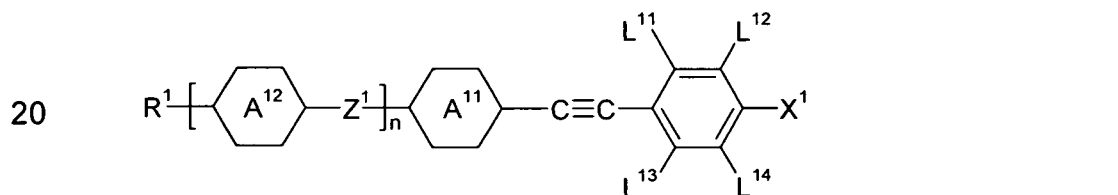
Außerdem besteht der Bedarf das Tieftemperaturverhalten der Bauteile zu verbessern. Hier sind sowohl eine Verbesserung der Betriebseigen-
25 schaften, wie auch der Lagerfähigkeit nötig.

Es besteht daher ein erheblicher Bedarf an flüssigkristallinen Medien mit geeigneten Eigenschaften für entsprechende praktische Anwendungen.

30 Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen mit zwei Substituenten in ortho-Position an einem aromatischen Ring, im Vergleich zu einer entsprechenden monosubstituierten Verbindung oder einer disubstituierten Verbindung, bei der die
35 Substituenten nicht in ortho- Position zueinander angeordnet sind, einen

deutlich höheren Klärpunkt (Übergang der nematischen Phase in die
isotrope Phase) aufweisen. Gleichzeitig ist die Rotationsviskosität (γ_1)
deutlich niedriger als bei den Vergleichsverbindungen mit weniger
Substituenten oder ohne ortho-Stellung der Substituenten. Dieser Effekt
tritt auf bei Verbindungen, in denen die Ringsysteme durch starre
Ethinylenbrücken auf Distanz gehalten werden. Unter Ausnutzung dieses
Effekts wurde nun überraschenderweise gefunden, dass mit den
erfindungsgemäßen Verbindungen flüssigkristalline Medien mit einem
geeigneten, nematischen Phasenbereich und hohem Δn verwirklicht
werden können, welche die Nachteile der Materialien des Standes der
Technik nicht oder zumindest nur in erheblich geringerem Maße
aufweisen.

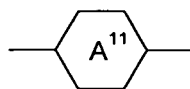
Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,



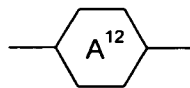
worin

R^1 verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 15 C-
Atomen oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl
mit 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch
eine oder mehrere nicht benachbarte „-CH₂-“-Gruppen
durch -O- ersetzt sein können und/oder ein oder
mehrere H-Atome durch Halogenatome, bevorzugt
durch F-Atome ersetzt sein können,

5	X^1	F, Cl, fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkenyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, CN, NCS oder SF ₅ , bevorzugt F, CF ₃ oder OCF ₃ , besonders bevorzugt F oder OCF ₃ ,
10	L^{11} und L^{13}	jeweils unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte „-CH ₂ -“-Gruppen durch -O- ersetzt sein können, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substitu-
15		iertes oder unsubstituiertes Phenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Arylethynyl und alternativ L^{13} auch H,
20	L^{12} und L^{14}	jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN, verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen
25		Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte „-CH ₂ -“-Gruppen durch -O- ersetzt sein können, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes
30		Phenyl, substituiertes oder unsubstituiertes Arylethynyl, fluoriertes Alkyl oder fluoriertes Alkyloxy jeweils mit 1 bis 12 C-Atomen, fluoriertes Alkenyl oder fluoriertes Alkenyloxy jeweils mit 2 bis 12 C-
35		Atomen, alternativ L^{14} auch H,



und



bei jedem Auftreten unabhängig voneinander

5

10

15

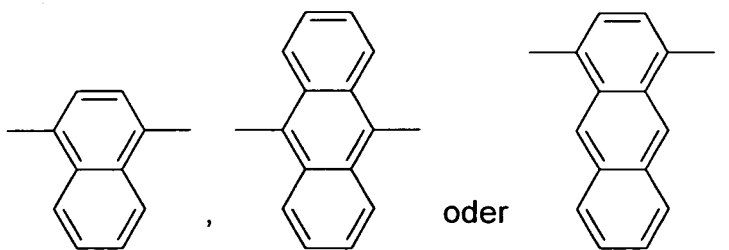
ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, wie 1,4-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4-Anthracenylen, 2,6-Anthracenylen, 2,7-Pyrenylen, 2,7-Phenantrenylen, worin auch eine oder zwei „CH“-Gruppen durch N ersetzt sein können und, wobei die Ringsysteme ebenfalls beliebig mit den Substituenten L^{11} substituiert sein können, ein cycloaliphatisches Ringsystem wie 1,4-Cyclohexylen worin auch eine oder zwei nicht benachbarte „CH₂“-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Bicyclooctylen, bevorzugt jeweils unabhängig voneinander

20

- a) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere, bevorzugt ein bis zwei, bevorzugt nicht benachbarte, „CH“-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- b) trans-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,
- c) einen Rest der Formeln

25

30



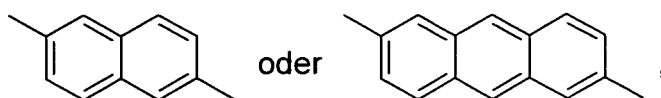
35

oder

- 7 -

- d) einen Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Cylcobut-1,3-diyl, Spiro[3.3]heptan-2,6-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl,

5



10

und worin in den Gruppen a), b), c) und d) auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF₅, C₁-C₁₀ Alkyl, C₁-C₁₀ Alkoxy oder eine ein- oder mehrfach fluorierte C₁-C₁₀ Alkyl- oder Alkoxygruppe ersetzt sein können, und wobei bevorzugt mindestens einer der vorhandenen Ringe A¹¹ und A¹² einen Ring nach a) darstellt,

15

Z¹¹

bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -C≡C-, -CF=CF-, -CH=CH-, -OCF₂-, CH₂-CH₂-, oder -OCH₂-, bevorzugt eine Einfachbindung oder -C≡C-,

20

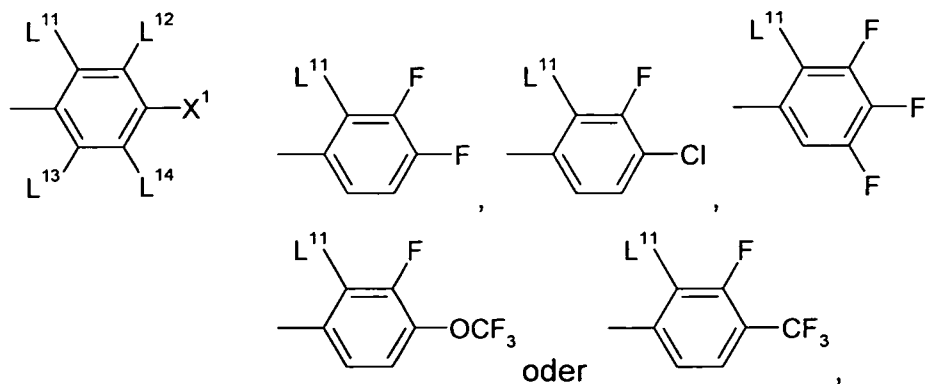
n

eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3, bevorzugt von 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 oder 2,

25

und bevorzugt

30



35

bedeuten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen einen hohen Klärpunkt, einen niedrigen Schmelzpunkt, eine außerordentlich hohe optische Anisotropie (Δn). Schnelle Schaltzeiten werden durch eine überraschend geringe Rotationsviskosität γ_1 erreicht. Dadurch lässt sich ein Phasenschieber schneller justieren. Vorteilhaft ist auch der relativ geringe Verlustfaktor im Mikrowellenspektrum. Die Verbindungen besitzen allein oder in Mischung mit weiteren mesogenen Komponenten über einen breiten Temperaturbereich eine nematische Phase. Diese Eigenschaften machen sie besonders geeignet für die Verwendung in Bauteilen für die Hochfrequenztechnik, insbesondere in flüssigkristallinen Phasenschiebern. Erfindungsgemäße flüssigkristalline Medien besitzen die entsprechenden Eigenschaften, z. B. einen breiten Phasenbereich, schnelle Schaltzeit, und außerdem eine gute Tieftemperaturstabilität.

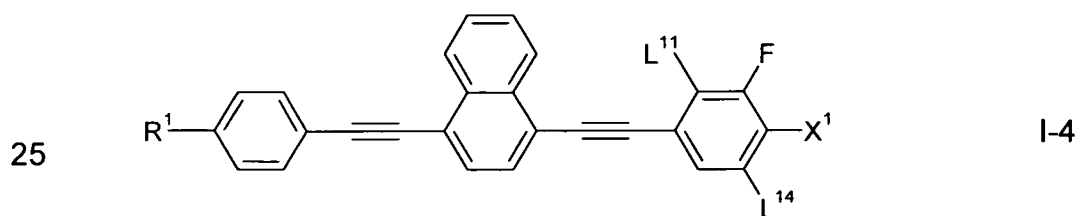
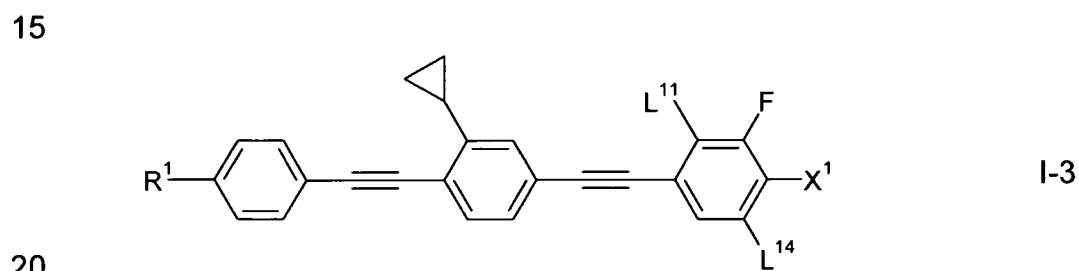
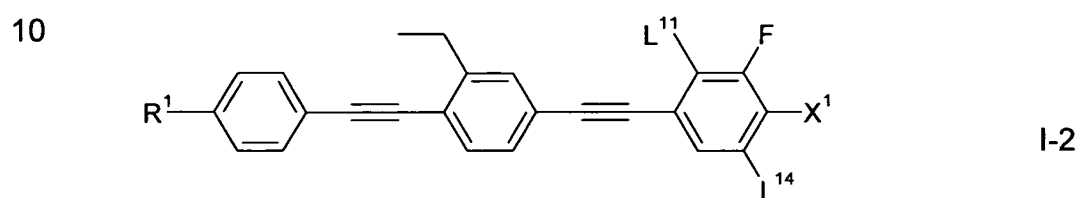
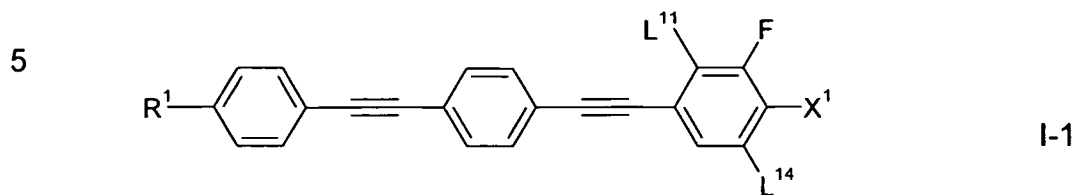
Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind durch die Auswahl eines oder mehrerer der folgenden Parameter gekennzeichnet:

Der Zähler n ist bevorzugt 1 oder 2, besonders bevorzugt 1.

Die Ringgruppen A^{11} und A^{12} sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bevorzugt ein 1,4-Phenylen, worin auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, Alkyl (C_1 - C_{10}), Methoxy oder eine ein- oder mehrfach fluoriierte Methyl- oder Methoxygruppe ersetzt sein können.

Die Brückengruppen Z^1 sind bei jedem Auftreten unabhängig voneinander bevorzugt eine Einfachbindung, $-C\equiv C-$, $-CF=CF-$ oder $-CH=CH-$, besonders bevorzugt ist eine der vorhandenen Brückengruppen Z^1 $-C\equiv C-$ und die andere, wenn vorhanden, sind bevorzugt eine Einfachbindung.

Bevorzugt Strukturen sind daher die Strukturen ausgewählt aus den folgenden Formeln I-1 bis I-4:



30 worin die Parameter die oben unter Formel I gegebene Bedeutungen haben und bevorzugt

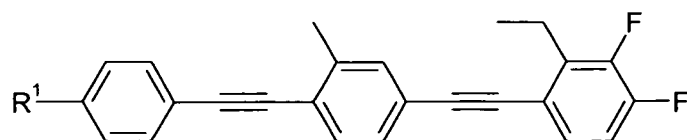
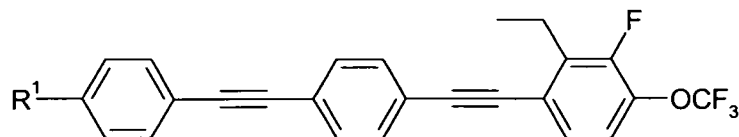
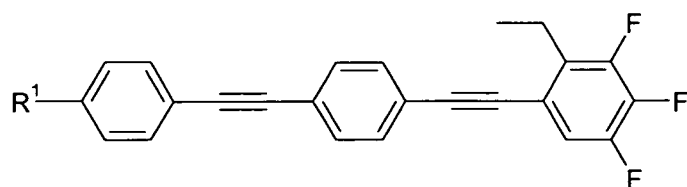
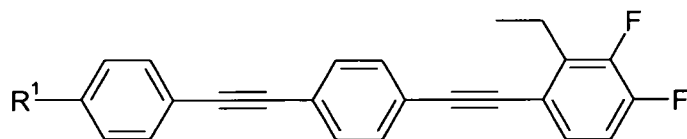
35 L^{11} unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen,
unverzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 12 C-
Atomen, bevorzugt Ethyl, und/oder

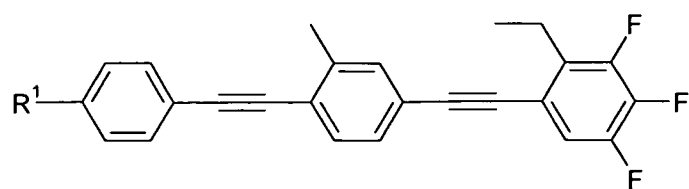
L^{14} F und X^1 F oder L^{14} H und X^1 OCF_3

bedeuten.

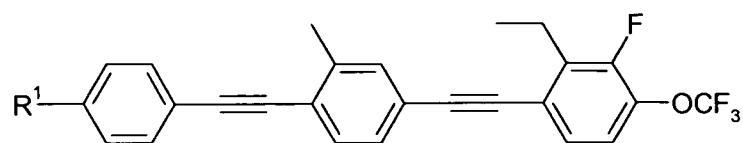
R¹ bedeutet bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere „-CH₂-“-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -(CO)O-, -O(CO)-, -(CO)-, -O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind. Bevorzugt ist die Gruppe R¹ ein Alkyl mit 2 bis 7 C-Atomen. Dabei bedeutet R¹ beispielsweise Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind daher ausgewählt aus den folgenden beispielhaften Strukturen:

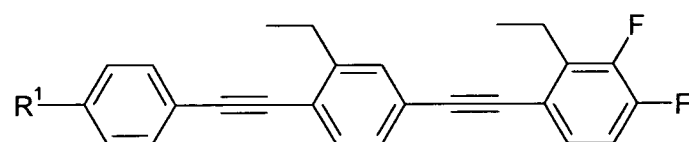




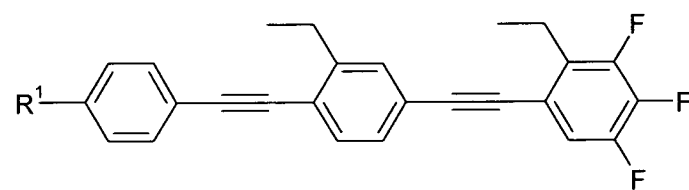
5



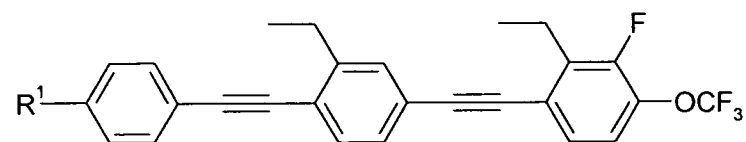
10



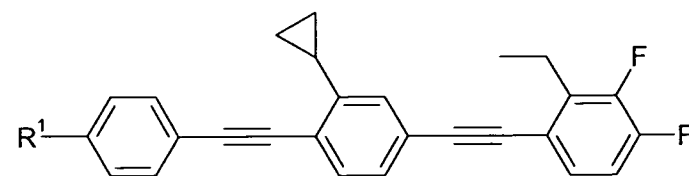
15



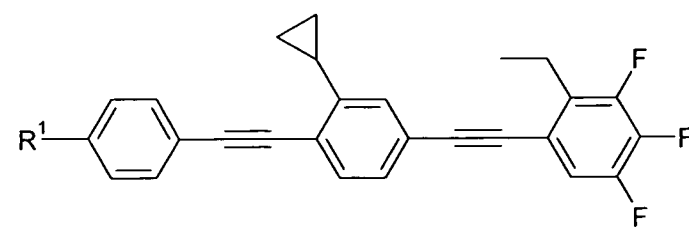
20



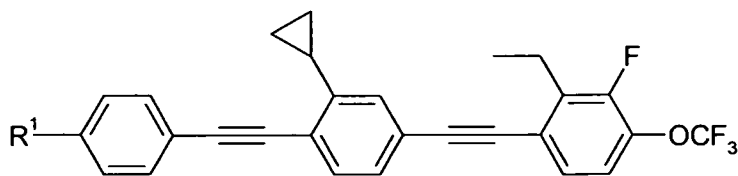
25



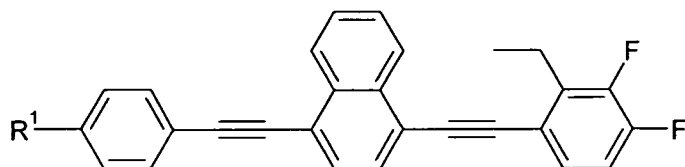
30



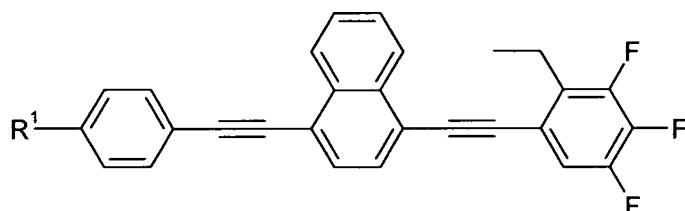
35



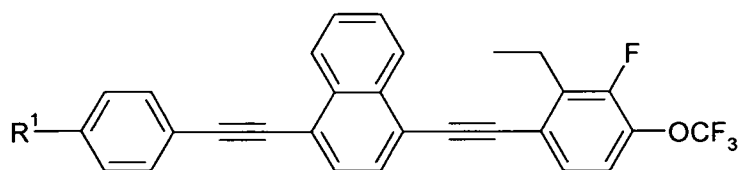
5



10



15



20

worin R^1 die oben angegebene Bedeutung hat und bevorzugt einen Alkylrest mit 2 bis 7 C-Atomen, beispielsweise einen Propyl- und Hexylrest oder einen Propyl-, Butyl-, Pentyl- oder Hexylrest bedeuten.

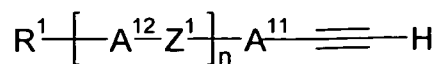
25

Die Verbindungen der Formel I können vorteilhaft nach den folgenden allgemeinen Reaktionsschemata (Reaktionsschema 1 bis 3) erhalten werden. Die Parameter R^1 , Z^1 , L^{11} bis L^{14} und n , sowie die Ringe A^{11} und A^{12} sind darin wie vor- und nachstehend definiert.

30

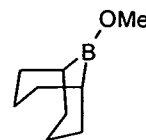
35

- 13 -

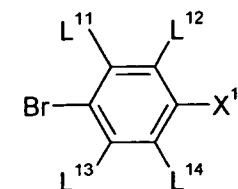


5

1. $Li-N(Si(CH_3)_3)_2$
2. CH_3O-BBN
- 3.

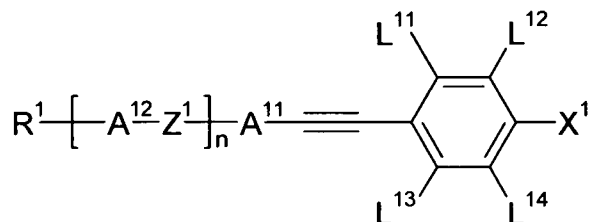
 $CH_3O-BBN =$ 

10



4. $((CyHex)_3P)_2PdCl_2$, Base

15



Reaktionsschema 1: Ringe A^{11} und A^{12} , haben die oben bei Formel I für

20



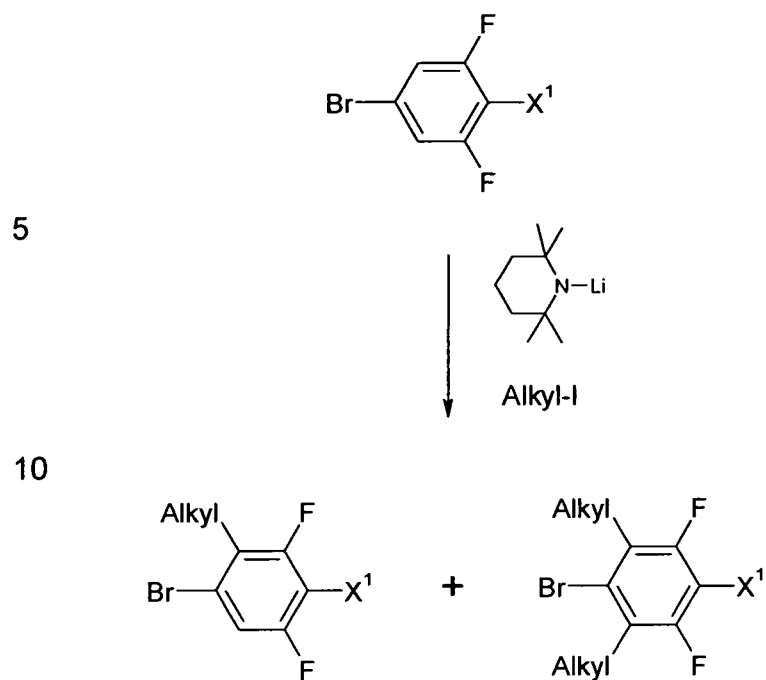
gegebenen Bedeutungen und die anderen Parameter haben ebenfalls die oben bei Formel I gegebenen Bedeutungen.

25

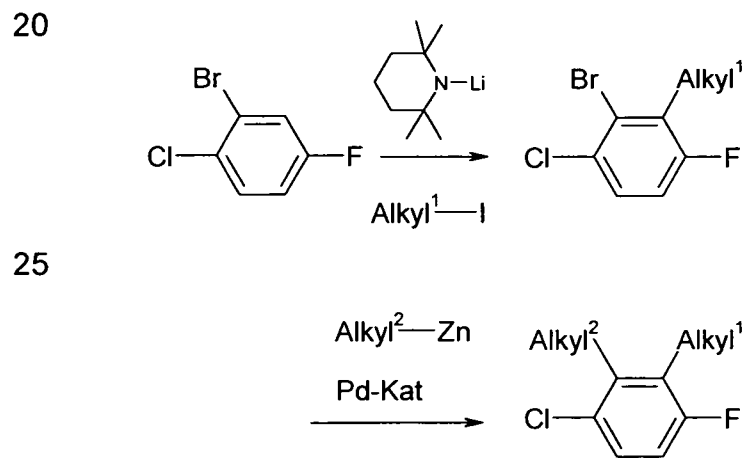
30

35

- 14 -



Reaktionsschema 2: Alkyl bedeutet bevorzugt *n*-Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cycloalkyl.

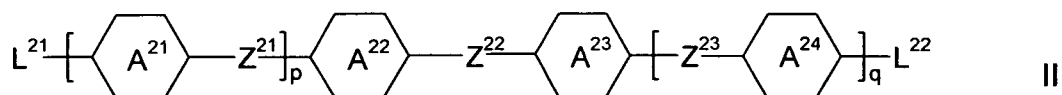


Reaktionsschema 3: Alkyl^1 und Alkyl^2 bedeutet unabhängig voneinander bevorzugt *n*-Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cycloalkyl.

35

Die flüssigkristallinen Medien gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und optional mindestens eine weitere, vorzugsweise mesogene Verbindung. Das Flüssigkristallmedium enthält daher bevorzugt zwei oder mehr Verbindungen, die vorzugsweise flüssigkristallin sind. Bevorzugte Medien umfassen die bevorzugten Verbindungen der Formel I.

Weitere Komponenten der flüssigkristallinen Medien sind vorzugsweise ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II:



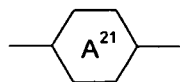
15
worin

	L^{21}	R^{21} oder X^{21} ,
20	L^{22}	R^{22} oder X^{22} ,
25	R^{21} und R^{22}	unabhängig voneinander unfluoriertes Alkyl oder unfluoriertes Alkoxy mit 1 bis 17, bevorzugt mit 3 bis 10, C-Atomen oder unfluoriertes Alkenyl, unfluoriertes Alkynyl, unfluoriertes Alkenyloxy, oder unfluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 10, C-Atomen, vorzugsweise Alkyl oder unfluoriertes Alkenyl bedeuten,
30	X^{21} und X^{22}	unabhängig voneinander F, Cl, Br, -CN, -NCS, -SCN, -SF ₅ , fluoriertes Alkyl oder fluoriertes Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder fluoriertes Alkenyl, fluoriertes Alkenyloxy oder fluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen, vorzugsweise fluoriertes Alkoxy, fluoriertes Alkenyloxy, F oder Cl bedeuten,
35	p, q	unabhängig 0 oder 1,

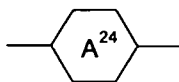
Z^{21} bis Z^{23}

unabhängig voneinander *trans*- $-\text{CH}=\text{CH}-$, *trans*- $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ oder eine Einfachbindung bedeuten, und

5

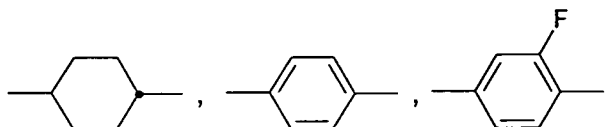


bis

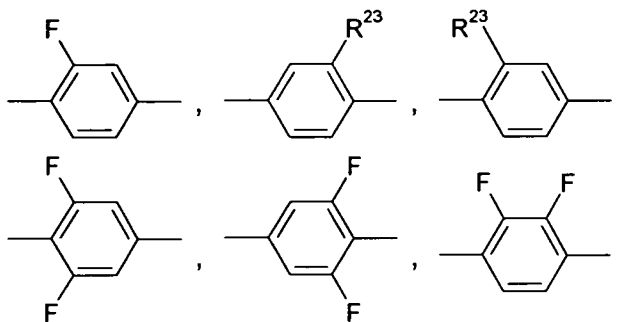


unabhängig voneinander

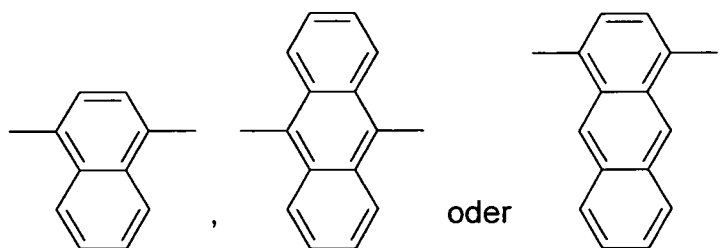
10



15



20



25

 R^{23}

Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 5 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen

bedeuten.

30

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die flüssigkristallinen Medien eine oder mehrere Verbindungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen der Formel II.

35

Bevorzugt enthalten die flüssigkristallinen Medien gemäß der vorliegenden Anmeldung insgesamt 5 bis 95 %, bevorzugt 10 bis 90 % und besonders bevorzugt 15 bis 80 %, an Verbindungen der Formel I.

5 Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Medien gemäß der vorliegenden Erfindung Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Verbindungen der Formeln I und II, stärker bevorzugt bestehen sie überwiegend, noch stärker bevorzugt bestehen sie im Wesentlichen und ganz bevorzugt bestehen sie vollständig daraus.

10

In dieser Anmeldung bedeutet "enthalten" im Zusammenhang mit Zusammensetzungen, dass die betreffende Entität, d.h. das Medium oder die Komponente, die angegebene Komponente oder Komponenten oder Verbindung oder Verbindungen enthält, vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration von 10 % oder mehr und ganz bevorzugt von 20 % oder mehr.

15

"Überwiegend bestehen" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die betreffende Entität 55 % oder mehr, vorzugsweise 60 % oder mehr und ganz bevorzugt 70 % oder mehr der angegebenen Komponente oder Komponenten oder Verbindung oder Verbindungen enthält.

20

"Im Wesentlichen" bestehen bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die betreffende Entität 80 % oder mehr, vorzugsweise 90 % oder mehr und ganz bevorzugt 95 % oder mehr der angegebenen Komponente oder Komponenten oder Verbindung oder Verbindungen enthält.

25

"Vollständig bestehen" bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die betreffende Entität 98 % oder mehr, vorzugsweise 99 % oder mehr und ganz bevorzugt 100,0 % der angegebenen Komponente oder Komponenten oder Verbindung oder Verbindungen enthält.

30

Bevorzugt enthalten die flüssigkristallinen Medien gemäß der vorliegenden Anmeldung insgesamt 10 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 95 % und besonders bevorzugt 25 bis 90 %, an Verbindungen der Formel I und II.

35

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Verbindungen der Formel II vorzugsweise in einer Gesamtkonzentration von 10 % bis 90 %, stärker bevorzugt von 15 % bis 85 %, noch stärker bevorzugt von 25 % bis 80 % und ganz bevorzugt von 30 % bis 75 % der Gesamtmischung verwendet.

5

Die flüssigkristallinen Medien können darüber hinaus weitere Zusätze wie Stabilisatoren, chirale Dotierstoffe und Nanopartikel enthalten. Die einzelnen, zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,005 bis 6 %, vorzugsweise von 0,1 bis 3 %, eingesetzt. Die Gesamtkonzentration dieser weiteren Bestandteile liegt im Bereich von 0 % bis 10 %, vorzugsweise 0,1 % bis 6 %, bezogen auf die Gesamtmischung. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen, also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

10

15

Vorzugsweise enthalten die flüssigkristallinen Medien 0 bis 10 Gew.%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.% und besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.% an Stabilisatoren. Vorzugsweise enthalten die Medien einen oder mehrere Stabilisatoren ausgewählt aus 2,6-Di-tert-butylphenolen, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinen oder 2-Benzotriazol-2-yl-phenolen. Diese Hilfsstoffe sind dem Fachmann bekannt und kommerziell erhältlich, z. B. als Lichtschutzmittel.

20

25

Eine Ausführungsform der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines Flüssigkristallmediums, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel I mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen und optional mit einem oder mehreren Additiven gemischt wird. Die weiteren Verbindungen sind vorzugsweise ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II, wie oben angegeben, und optional einer oder mehreren weiteren Verbindungen.

30

35

In der vorliegenden Anmeldung beschreibt der Ausdruck dielektrisch positiv Verbindungen oder Komponenten mit $\Delta\epsilon > 3,0$, dielektrisch neutral mit $-1,5 \leq \Delta\epsilon \leq 3,0$ und dielektrisch negativ mit $\Delta\epsilon < -1,5$. Die dielektrische Anisotropie der jeweiligen Verbindung wird aus den Ergebnissen einer

Lösung von 10 % der jeweiligen einzelnen Verbindung in einer nematischen Host-Mischung bestimmt. Wenn die Löslichkeit der jeweiligen Verbindung in der Host-Mischung weniger als 10 % beträgt, wird die Konzentration auf 5 % reduziert. Die Kapazitäten der Testmischungen werden sowohl in einer Zelle mit homeotroper als auch mit homogener Orientierung bestimmt. Die Schichtdicke beträgt bei beiden Zelltypen ca. 20 μm . Die angelegte Spannung ist eine Rechteckwelle mit einer Frequenz von 1 kHz und einem Effektivwert von typischerweise 0,5 V bis 1,0 V, wird jedoch stets so ausgewählt, dass sie unterhalb der kapazitiven Schwelle für die jeweilige Testmischung liegt.

$\Delta\epsilon$ ist als $(\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp})$ definiert, während $\epsilon_{\text{Durchschnitt}} = (\epsilon_{||} + 2 \epsilon_{\perp}) / 3$ ist.

Als Host-Mischung wird für dielektrisch positive Verbindungen die Mischung ZLI-4792 und für dielektrisch neutrale sowie für dielektrisch negative Verbindungen die Mischung ZLI-3086 verwendet, beide von Merck KGaA, Deutschland. Die absoluten Werte der dielektrischen Konstanten der Verbindungen werden aus der Änderung der jeweiligen Werte der Host-Mischung bei Zugabe der interessierenden Verbindungen bestimmt. Die Werte werden auf eine Konzentration der interessierenden Verbindungen von 100 % extrapoliert.

Komponenten, die bei der Messtemperatur von 20°C eine nematische Phase aufweisen, werden als solche gemessen, alle anderen werden wie Verbindungen behandelt.

Der Ausdruck Schwellenspannung bezeichnet in der vorliegenden Anmeldung die optische Schwelle und ist für 10 % relativen Kontrast (V_{10}) angegeben, der Ausdruck Sättigungsspannung bezeichnet die optische Sättigung und ist für 90 % relativen Kontrast (V_{90}) angegeben, in beiden Fällen, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. Die kapazitive Schwellenspannung (V_0), auch Freedericks-Schwelle V_{Fr} genannt, wird nur verwendet, wenn dies ausdrücklich genannt ist.

Die in dieser Anmeldung angegebenen Parameterbereiche schließen sämtlich die Grenzwerte ein, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

- 5 Die unterschiedlichen für verschiedene Bereiche von Eigenschaften angegebenen oberen und unteren Grenzwerte ergeben in Kombination miteinander zusätzliche bevorzugte Bereiche.

- 10 In der gesamten Anmeldung gelten, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, die folgenden Bedingungen und Definitionen. Alle Konzentrationen sind in Massenprozent angegeben und beziehen sich jeweils auf die Gesamtmischung, alle Temperaturen und alle Temperaturunterschiede sind in Grad Celsius bzw. Differenzgrad angegeben. Alle für Flüssigkristalle typischen physikalischen Eigenschaften werden nach „Merck Liquid
- 15 Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals“, Stand Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland, bestimmt und sind für eine Temperatur von 20°C aufgeführt, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Die optische Anisotropie (Δn) wird bei einer Wellenlänge von 589,3 nm bestimmt. Die dielektrische Anisotropie ($\Delta \epsilon$) wird bei einer Frequenz von 1 kHz bestimmt.
- 20 Die Schwellenspannungen sowie alle anderen elektrooptischen Eigenschaften werden mit bei Merck KGaA, Deutschland, hergestellten Testzellen bestimmt. Die Testzellen für die Bestimmung von $\Delta \epsilon$ besitzen eine Schichtdicke von circa 20 μm . Bei der Elektrode handelt es sich um eine kreisförmige ITO-Elektrode mit einer Fläche von 1,13 cm^2 und einem
- 25 Schutzring. Die Ausrichtungsschichten sind SE-1211 von Nissan Chemicals, Japan, für homeotrope Ausrichtung ($\epsilon_{||}$) und Polyimid AL-1054 von Japan Synthetic Rubber, Japan, für homogene Ausrichtung ($\epsilon_{\perp}$). Die Bestimmung der Kapazitäten erfolgt mit einem Frequenzgang-Analysegerät Solatron 1260 unter Verwendung einer Sinuswelle mit einer
- 30 Spannung von 0,3 V_{rms} . Als Licht wird bei den elektrooptischen Messungen weißes Licht verwendet. Dabei wird ein Aufbau mit einem im Handel erhältlichen Gerät DMS der Fa. Autronic-Melchers, Germany verwendet. Die charakteristischen Spannungen werden unter senkrechter Beobachtung bestimmt. Die Schwellenspannung (V_{10}), „Mittgrau-
- 35 Spannung“ (V_{50}) und Sättigungsspannung (V_{90}) werden für 10 %, 50 % bzw. 90 % relativen Kontrast bestimmt.

Die flüssigkristallinen Medien werden bezüglich ihrer Eigenschaften im Frequenzbereich der Mikrowellen untersucht wie in A. Penirschke et al. „Cavity Perturbation Method for Characterization of Liquid Crystals up to 35GHz“, 34th European Microwave Conference – Amsterdam, S. 545-548 beschrieben. Vergleiche hierzu auch A. Gaebler et al. „Direct Simulation of Material Permittivities ...“, 12MTC 2009 – International Instrumentation and Measurement Technology Conference, Singapur, 2009 (IEEE), S. 463-467 und DE 10 2004 029 429 A, in der ebenfalls detailliert ein Messverfahren beschrieben wird.

Der Flüssigkristall wird in eine Kapillare aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Quarzglas gefüllt. Die Kapillare hat einen inneren Radius von 180 μm und einen äußeren Radius von 350 μm . Die effektive Länge beträgt 2,0 cm. Die gefüllte Kapillare wird in die Mitte der Kavität mit einer Resonanzfrequenz von 30 GHz eingebracht. Diese Kavität hat eine Länge von 6,6 mm, eine Breite von 7,1 mm und eine Höhe von 3,6 mm. Daraufhin wird das Eingangssignal („source“) angelegt und das Ergebnis des Ausgangssignals mit einem kommerziellen Netzwerkanalysator („vector network analyzer“) aufgenommen. Für andere Frequenzen (z.B. 19 GHz) werden die Abmessungen der Kavität entsprechend angepasst.

Aus der Änderung der Resonanzfrequenz und des Q-Faktors, zwischen der Messung mit der mit dem Flüssigkristall gefüllten Kapillare und der Messung ohne der mit dem Flüssigkristall gefüllten Kapillare, wird die dielektrische Konstante und der Verlustwinkel bei der entsprechenden Zielfrequenz mittels der Gleichungen 10 und 11 der zuvor genannten Druckschrift A. Penirschke et al., 34th European Microwave Conference – Amsterdam, S. 545-548 bestimmt, wie dort beschrieben.

Die Werte für die Komponenten der Eigenschaften senkrecht bzw. and parallel zum Direktor des Flüssigkristalls werden durch Orientierung des Flüssigkristalls in einem Magnetfeld erhalten. Dazu wird das Magnetfeld eines Permanentmagneten verwendet. Die Stärke des Magnetfelds beträgt 0,35 Tesla. Die Orientierung des Magneten wird entsprechend eingestellt und dann entsprechend um 90° gedreht.

Die dielektrische Anisotropie im μ -Wellenbereich ist definiert als

$$\Delta\epsilon_r \equiv (\epsilon_{r,||} - \epsilon_{r,\perp}) .$$

Die Modulierbarkeit bzw. Steuerbarkeit („tunability“, τ) ist definiert als

5

$$\tau \equiv (\Delta\epsilon_r / \epsilon_{r,||}) .$$

Die Materialgüte (η) ist definiert als

$$\eta \equiv (\tau / \tan \delta_{\epsilon_r, \text{Max}}) ,$$

10

mit dem maximalen dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta_{\epsilon_r, \text{Max}}$:

$$\tan \delta_{\epsilon_r, \text{Max}} \equiv \text{Max.} \{ \tan \delta_{\epsilon_r, \perp} ; \tan \delta_{\epsilon_r, ||} \}$$

der aus dem Maximalwert der gemessenen Werte für $\tan \delta_{\epsilon_r}$ hervorgeht.

15

Die Materialgüte (η) der bevorzugten Flüssigkristallmaterialien beträgt 5 oder mehr, bevorzugt 6 oder mehr, bevorzugt 8 oder mehr, bevorzugt 10 oder mehr, bevorzugt 15 oder mehr, bevorzugt 17 oder mehr, besonders bevorzugt 20 oder mehr und ganz besonders bevorzugt 25 oder mehr.

20

Die bevorzugten Flüssigkristallmaterialien haben in den entsprechenden Bauteilen Phasenschiebergütern von 15°/dB oder mehr, bevorzugt von 20°/dB oder mehr, bevorzugt von 30°/dB oder mehr, bevorzugt von 40°/dB oder mehr, bevorzugt von 50°/dB oder mehr, besonders bevorzugt von 80°/dB oder mehr und ganz besonders bevorzugt von 100°/dB oder mehr.

25

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien weisen bevorzugt nematische Phasen von jeweils mindestens von -20°C bis 80°C, bevorzugt von -30°C bis 85°C und ganz besonders bevorzugt von -40°C bis 100°C auf. Insbesondere bevorzugt reicht die Phase bis 120°C oder mehr, bevorzugt bis 140°C oder mehr und ganz besonders bevorzugt bis 180°C oder mehr. Hierbei bedeutet der Begriff eine nematische Phase aufweisen einerseits, dass bei tiefen Temperaturen bei der entsprechenden Temperatur keine smektische Phase und keine Kristallisation beobachtet wird und andererseits, dass beim Aufheizen aus der nematischen Phase noch keine Klärung auftritt. Die Untersuchung bei tiefen Temperaturen wird in einem Fließviskosimeter bei der entsprechenden Temperatur durchgeführt

30

35

sowie durch Lagerung in Testzellen, mit einer Schichtdicke von 5 μm , für mindestens 100 Stunden überprüft. Bei hohen Temperaturen wird der Klärpunkt nach üblichen Methoden in Kapillaren gemessen.

5 Die Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugt einen Klärpunkt von 90°C oder mehr, stärker bevorzugt von 100°C oder mehr, noch stärker bevorzugt von 120°C oder mehr, besonders bevorzugt von 150°C oder mehr und ganz besonders bevorzugt von 170°C oder mehr, auf.

10

Das $\Delta\epsilon$ des Flüssigkristallmediums gemäß der Erfindung bei 1 kHz und 20°C beträgt vorzugsweise 1 oder mehr, stärker bevorzugt 2 oder mehr und ganz bevorzugt 3 oder mehr.

15 Das Δn der Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung liegt bei 589 nm (Na^D) und 20°C vorzugsweise im Bereich von 0,20 oder mehr bis 0,90 oder weniger, stärker bevorzugt im Bereich von 0,25 oder mehr bis 0,90 oder weniger, noch stärker bevorzugt im Bereich von 0,30 oder mehr bis 0,85 oder weniger und ganz besonders bevorzugt im Bereich von
20 0,35 oder mehr bis 0,80 oder weniger.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Anmeldung beträgt das Δn der Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung vorzugsweise 0,50 oder mehr, stärker bevorzugt 0,55 oder mehr.

25

Ferner sind die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien durch hohe Anisotropien im Mikrowellenbereich gekennzeichnet. Die Doppelbrechung beträgt z.B. bei ca. 8,3 GHz bevorzugt 0,14 oder mehr, besonders bevorzugt 0,15 oder mehr, besonders bevorzugt 0,20 oder mehr,
30 besonders bevorzugt 0,25 oder mehr und ganz besonders bevorzugt 0,30 oder mehr. Außerdem beträgt die Doppelbrechung bevorzugt 0,80 oder weniger.

35

Die eingesetzten Flüssigkristalle sind entweder Einzelsubstanzen oder Mischungen. Bevorzugt weisen sie eine nematische Phase auf.

In der vorliegenden Anmeldung, bedeutet, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, der Begriff Verbindungen sowohl eine Verbindung, als auch mehrere Verbindungen.

5 Bevorzugte Bauelemente, die ein Flüssigkristallmedium oder wenigstens eine Verbindung gemäß der Erfindung enthalten, sind Phasenschieber, Varaktoren, Antennenarrays (z. B. für Funk, Mobilfunk, Radio, Mikrowellen/ Radar und sonstige Datenübertragung), 'matching circuit adaptive filters' und andere. Bevorzugt sind Bauteile für die Hochfrequenztechnik, wie
10 oben definiert. Bevorzugt sind außerdem durch unterschiedliche angelegte elektrische Spannungen modulierbare Bauteile. Ganz besonders bevorzugte Bauelemente sind Phasenschieber. In bevorzugten Ausführungsformen werden mehrere Phasenschieber funktionell verbunden, wodurch beispielsweise eine phasengesteuerte Gruppenantenne, in der Regel als
15 „phased array“ Antenne bezeichnet, resultiert. Eine Gruppenantenne nutzt die Phasenverschiebung der in einer Matrix angeordneten Sende- oder Empfangselemente, um durch Interferenz eine Bündelung zu erzielen. Aus einer reihen- oder gitterförmigen parallelen Anordnung von Phasenschiebern lässt sich ein sog. 'phased array' aufbauen, das als
20 abstimmbare Sende- oder Empfangsantenne für Hochfrequenzen (z. B. Gigahertzbereich) dienen kann. Erfindungsgemäße „phased array“ Antennen besitzen einen sehr breiten nutzbaren Empfangskegel.

25 Bevorzugte Anwendungen sind Radarinstallationen und Datenübertragungsgeräte auf bemannten oder unbemannten Fahrzeugen aus dem Bereich Automobil, Schifffahrt, Flugzeuge, Raumfahrt und Satellitentechnik.

30 Zur Herstellung geeigneter Bauelemente, insbesondere Phasenschieber, wird typischerweise ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium in rechteckige Kavitäten von weniger als 1 mm Dicke, mehreren mm Breite und mehreren Zentimetern Länge eingebracht. Die Kavitäten besitzen entlang zweier langer Seiten angebrachte, gegenüberliegende Elektroden. Solche Anordnungen sind dem Fachmann vertraut. Durch Anlegen einer
35 variablen Spannung können beim Betreiben der Antenne die dielektrischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Mediums abgestimmt

werden, um verschiedene Frequenzen oder Richtungen einer Antenne einzustellen.

5 Der Ausdruck "Halogen" oder "halogeniert" steht für F, Cl, Br und I, besonders für F und Cl und insbesondere für F.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl.
10 Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sind im Allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C₂ bis C₇-1E-Alkenyl, C₄ bis C₇-3E-Alkenyl, C₅ bis C₇-4-Alkenyl, C₆ bis C₇-5-Alkenyl und C₇-6-Alkenyl, insbesondere C₂ bis C₇-1E-Alkenyl, C₄ bis C₇-3E-Alkenyl und C₅ bis C₇-4-Alkenyl. Beispiele weiterer bevorzugter Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl,
15 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im allgemeinen bevorzugt.

Der Ausdruck "Alkoxy" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-, worin n 1 bis 10 bedeuten. Vorzugsweise ist n 1 bis 6. Bevorzugte Alkoxygruppen sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, n-Pentoxy, n-Hexoxy, n-Heptoxy, n-Octoxy, n-Nonoxy, n-Decoxy.

30 Der Ausdruck „Oxaalkyl“ bzw. "Alkoxyalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel C_nH_{2n+1}-O-(CH₂)_m, worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 10 bedeuten. Vorzugsweise ist n 1 und m 1 bis 6.

35 Der Ausdruck "fluorierter Alkylrest" umfasst vorzugsweise ein- oder mehrfach fluorierte Reste. Perfluorierte Reste sind eingeschlossen.

Besonders bevorzugt sind CF_3 , CH_2CF_3 , CH_2CHF_2 , CHF_2 , CH_2F , CHF_2CF_3 und CF_2CHF_2 .

5 Der Ausdruck "fluorierter Alkoxyrest" umfasst ein- oder mehrfach fluoriierte Reste. Perfluorierte Reste sind bevorzugt. Besonders bevorzugt ist der Rest OCF_3 .

10 Der Ausdruck "substituiertes Cycloalkyl" umfasst ein- oder mehrfach durch Alkyl substituiertes Cycloalkyl, insbesondere Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

15 Der Ausdruck "substituiertes Phenyl" umfasst ein- oder mehrfach durch eine Gruppe wie R^1 definiert substituiertes Phenyl, insbesondere durch F, Cl, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Phenyl.

20 In der vorliegenden Anmeldung bedeutet Hochfrequenztechnik Anwendungen mit Frequenzen im Bereich von 1 MHz bis 10 THz, bevorzugt von 1 GHz bis 3 THz, stärker bevorzugt 2 GHz bis 1 THz, insbesondere bevorzugt von 5 bis 300 GHz. Die Anwendung liegt bevorzugt im Mikrowellenspektrum oder angrenzenden, für die Nachrichtenübertragung geeigneten Bereichen, in denen 'phased array'-Module in Sende- und Empfangsantennen zum Einsatz kommen können.

25 Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien bestehen aus einer oder mehreren Verbindungen, vorzugsweise aus 2 bis 30, stärker bevorzugt aus 3 bis 20 und ganz bevorzugt aus 3 bis 16 Verbindungen. Diese Verbindungen werden auf herkömmliche Weise gemischt. In der Regel wird die gewünschte Menge der in der geringeren Menge verwendeten Verbindung in der in der größeren Menge verwendeten Verbindung gelöst. Liegt die
30 Temperatur über dem Klärpunkt der in der höheren Konzentration verwendeten Verbindung, ist die Vervollständigung des Lösungsvorgangs besonders leicht zu beobachten. Es ist jedoch auch möglich, die Medien auf anderen üblichen Wegen, beispielsweise unter Verwendung von so genannten Vormischungen, bei denen es sich z.B. um homologe oder
35 eutektische Mischungen von Verbindungen handeln kann, oder unter

Verwendung von so genannten „Multi-Bottle“-Systemen, deren Bestandteile selbst gebrauchsfertige Mischungen sind, herzustellen.

5 Alle Temperaturen, wie z.B. der Schmelzpunkt T(K,N) bzw. T(K,S), der Übergang von der smektischen (S) zur nematischen (N) Phase T(S,N) und der Klärpunkt T (N,I) der Flüssigkristalle sind in Grad Celsius angegeben. Alle Temperaturdifferenzen sind in Differenzgraden angegeben.

10 In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Akronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste C_nH_{2n+1} und C_mH_{2m+1} sind geradkettige Alkylreste mit n bzw. m C-Atomen; n, m und k sind ganze Zahlen und bedeuten vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12. Die Codierung gemäß Tabelle B versteht sich von selbst. In Tabelle A ist nur das Akronym für den Grundkörper angegeben. Im Einzelfall folgt getrennt von Akronym für den Grundkörper mit einem Strich ein Code für die Substituenten R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} und L^{2*} :

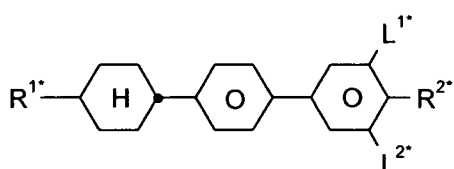
20	Code für R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} , L^{2*} , L^{3*}	R^{1*}	R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
	nm	C_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	nOm	C_nH_{2n+1}	OC_mH_{2m+1}	H	H
25	nO.m	OC_nH_{2n+1}	C_mH_{2m+1}	H	H
	n	C_nH_{2n+1}	CN	H	H
	nN.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	H
	nN.F.F	C_nH_{2n+1}	CN	F	F
30	nF	C_nH_{2n+1}	F	H	H
	nCl	C_nH_{2n+1}	Cl	H	H
	nOF	OC_nH_{2n+1}	F	H	H
	nF.F	C_nH_{2n+1}	F	F	H
	nF.F.F	C_nH_{2n+1}	F	F	F
35	nOCF ₃	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	H	H
	nOCF ₃ .F	C_nH_{2n+1}	OCF ₃	F	H

	Code für R^{1*} , R^{2*} , L^{1*} , L^{2*} , L^{3*}	R^{1*}	R^{2*}	L^{1*}	L^{2*}
	n-Vm	C_nH_{2n+1}	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H
5	nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H	H

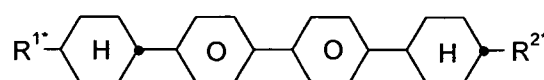
Geeignete Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

Tabelle A

10

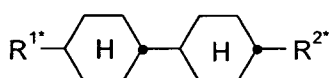


BCH

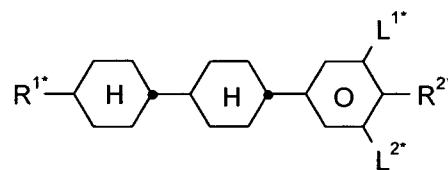


CBC

15

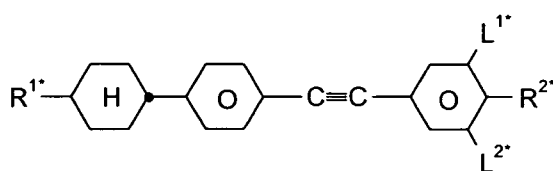


CCH

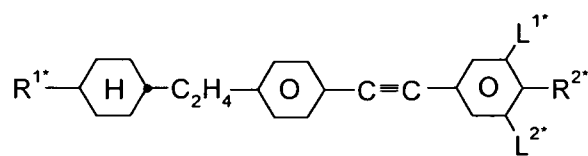


CCP

20

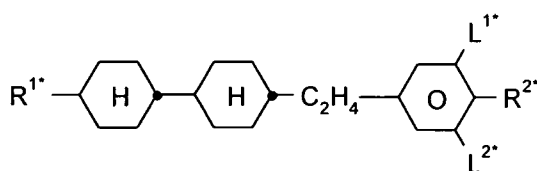


CPTP

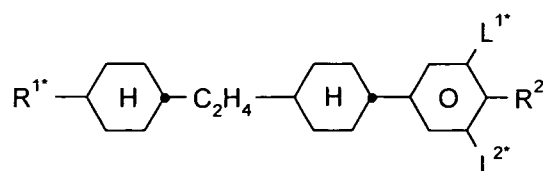


CEPTP

25



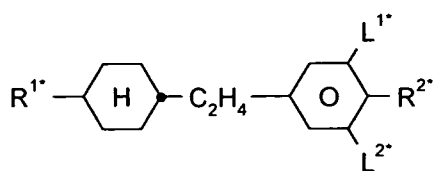
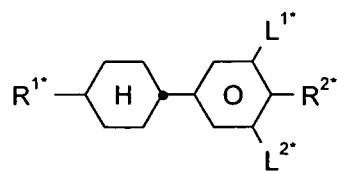
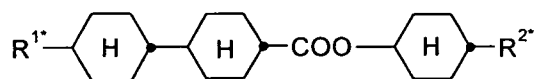
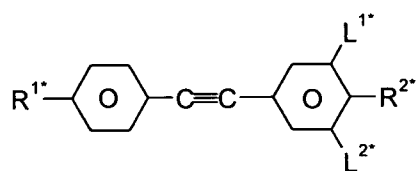
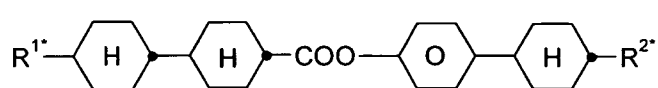
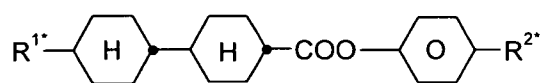
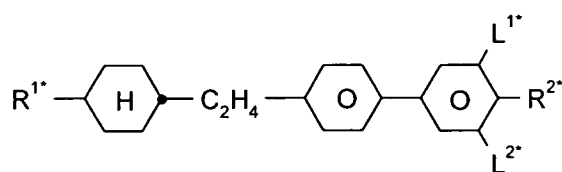
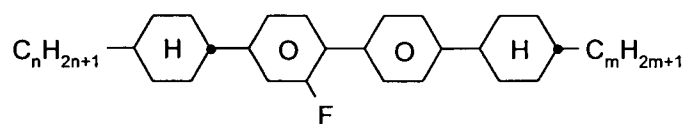
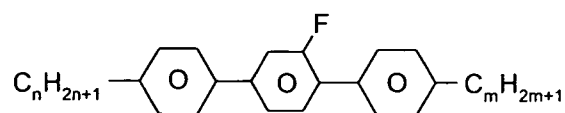
ECCP

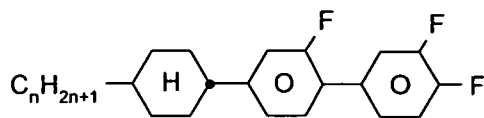


CECP

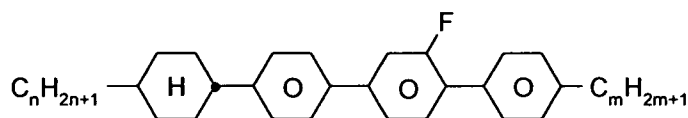
30

35

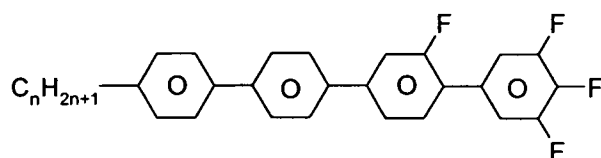
**EPCH****PCH****CH****PTP****CCPC****CP****BECH****Tabelle B****CBC-nmF****PGP-n-m**

**CGG-n-F**

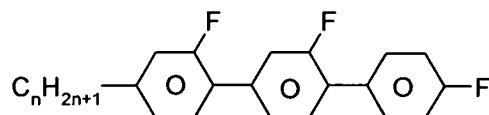
5

**CPGP-n-m**

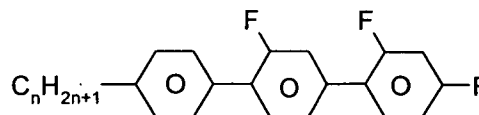
10



15

PPGU-n-F

20

GGP-n-F**PGIGI-n-F**

25

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung, ohne sie in irgendeiner Weise zu beschränken.

30

Aus den physikalischen Eigenschaften wird dem Fachmann jedoch deutlich, welche Eigenschaften zu erzielen sind und in welchen Bereichen sie modifizierbar sind. Insbesondere ist also die Kombination der verschiedenen Eigenschaften, die vorzugsweise erreicht werden können, für den Fachmann gut definiert.

Verwendete Abkürzungen:

35

DMPU 1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon,

DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en bzw. 2,3,4,6,7,8,9,10-Octahydropyrimido[1,2-a]azepin (IUPAC),
THF	Tetrahydrofuran und
Li-TMP	Lithium-2,2,6,6-tetramethyl-piperidit.

5

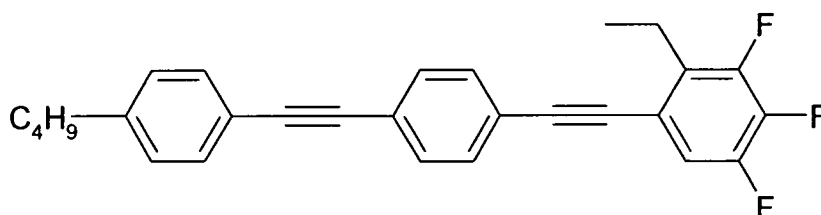
Beispiele

10

Die eingesetzten Acetylene und Boronsäuren sind kommerziell erhältlich oder können in Analogie zu den Schemata I bis VIII oder zu bekannten Synthesen hergestellt werden. Die Reste "C₄H₉" stehen für unverzweigte n-Butylreste. Entsprechendes gilt für C₃H₇, C₆H₁₃, etc..

Synthesebeispiel 1: Herstellung der Verbindung

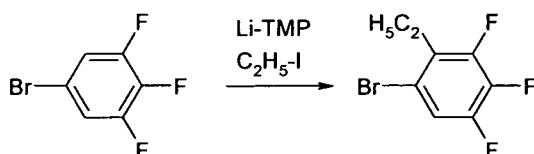
15



20

Schritt 1.1

25

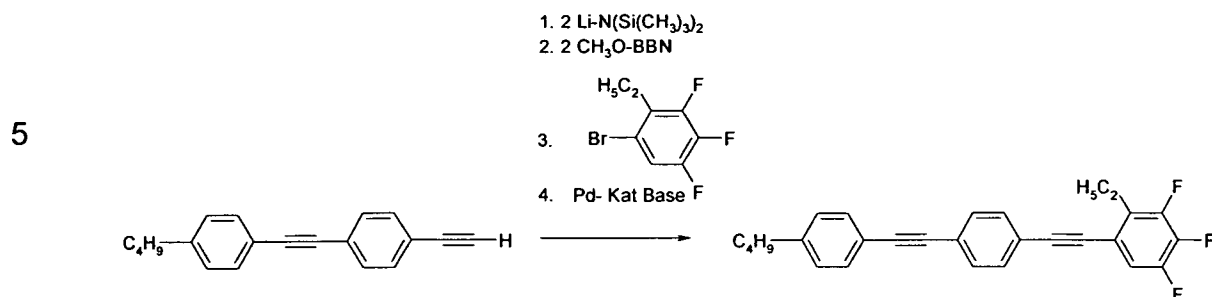


30

100 g 1-Brom-3,4,5-trifluorbenzol und 50ml Iodethan werden in 1l THF gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 91 g Lithiumtetramethylpiperidit in THF tropfenweise versetzt. Danach lässt man das Reaktionsgemisch auf Umgebungstemperatur erwärmen, hydrolysiert den Ansatz mit Wasser, säuert mit 25 %-iger HCl an, und arbeitet extraktiv auf. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation gereinigt.

35

Man erhält 70 g einer farblosen Flüssigkeit mit dem Siedepunkt von 125°C bei 0,2bar.

Schritt 1.2

10 5 g 4-(4-Butylphenylethynyl)-ethynylbenzol werden in 50 ml THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 20 ml 1M Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid in Hexan zugetropft und bei -78°C 1 h reagieren lassen. Danach werden 20 ml 1M Lösung von Methoxy-9-BBN zugetropft und 2 h bei -78°C gerührt. In einer zweiten

15 Apparatur werden 4,6g 1-Brom-2-ethyl-3,4,5-trifluorbenzol, gelöst in 40 ml THF, mit dem Katalysator aus 0,2 g Tris(dibenzylideneacetone)-dipalladium und 0,35 g 2-Dicyclohexylphosphino-2'-6'-dimethoxybiphenyl, vorgelegt, und diesem wird die Reaktionslösung des ersten Umsatzes bei

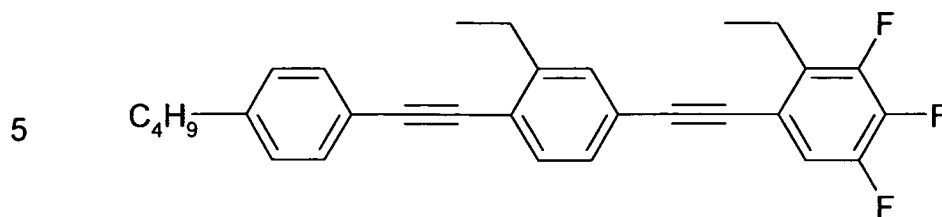
20 Raumtemperatur zugesetzt. Es wird 15 h unter Rückfluss erhitzt. Man hydrolysiert den Ansatz mit Wasser und arbeitet extraktiv auf. Das Rohprodukt wird chromatographisch (Pentan / Kieselgel) aufgereinigt. Nach Umkristallisieren aus Pentan erhält man 3,6 g des Titelprodukts.

25 Phasensequenz: K 84 N 85,1 l.

Daten extrapoliert aus 10 %-iger Lösung in ZLI-4792:

T(N,l)= 108°C, Δε = +18,4; Δn = 0,326 und γ₁ = 603 mPa·s.

Die Verbindung dieses Synthesebeispiels (1) wird in den Mischungsbeispielen 1 und 2 verwendet.

Synthesebeispiel 2:

Die Verbindung wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.

10

Phasensequenz: K 82 I.

Daten extrapoliert aus 10 %-iger Lösung in ZLI-4792:

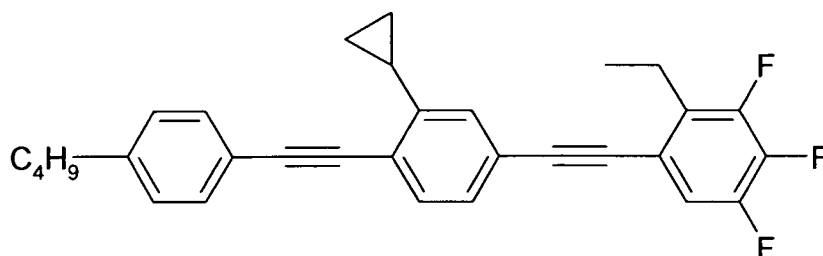
$T(N,I) = 15^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon = +13,4$; $\Delta n = 0,315$ und $\gamma_1 = 803 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

15

Die Verbindung dieses Synthesebeispiels (2) wird in den Mischungsbeispielen 3 und 4 verwendet.

Synthesebeispiel 3:

20



25

Die Verbindung wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Phasensequenz: $T_g -32 \text{ K}$ 97 I.

30

Daten extrapoliert aus 10 %-iger Lösung in ZLI-4792:

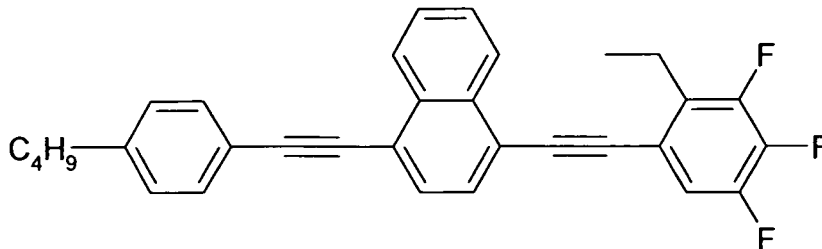
$T(N,I) = -1^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon = +13,8$; $\Delta n = 0,295$ und $\gamma_1 = 1.200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Die Verbindung dieses Synthesebeispiels (3) wird in den Mischungsbeispielen 5 und 6 verwendet.

35

Synthesebeispiel 4:

5



10

Die Verbindung wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.

Phasensequenz: K 122 N (81,3) I.

Daten extrapoliert aus 10 %-iger Lösung in ZLI-4792:

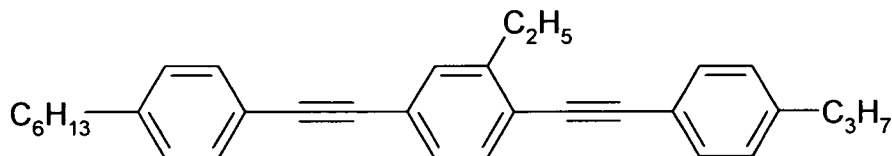
$T(N,I) = 95^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon = +13,0$; $\Delta n = 0,351$ und $\gamma_1 = 1.580 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

15

Die Verbindung dieses Synthesebeispiels (**4**) wird in den Mischungsbeispielen 7 und 8 verwendet.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3:

20



25

Phasensequenz: $T_g -54$ K 14 N 119.2 I.

Daten extrapoliert aus 10 %-iger Lösung in ZLI-4792:

$T(N,I) = 131^{\circ}\text{C}$, $\Delta\epsilon = +1,8$; $\Delta n = 0,393$ und $\gamma_1 = 1.7180 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

30

Es wird eine flüssigkristalline Substanz mit der Kurzbezeichnung PTP(2)TP-6-3 nach Hsu, C. S. Shyu, K. F., Chuang, Y. Y. and Wu, S.-T., Liq. Cryst., **27** (2), (2000), p. 283-287 hergestellt und bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere im μ -Wellenbereich, untersucht. Die Verbindung hat eine nematische Phase und einen

35

Klärpunkt (T(N,I)) von 114,5°C. Weitere physikalische Eigenschaften bei 20°C sind: $n_e(589,3 \text{ nm}) = 1,8563$; $\Delta n(589,3 \text{ nm}) = 0,3250$; $\epsilon_{||}(1 \text{ kHz}) = 3,40$; $\Delta\epsilon(1 \text{ kHz}) = +0,8$ und $\gamma_1 = 2,100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die Verbindung eignet sich für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

Tabelle 1: Eigenschaften der Verbindung PTP(2)TP-6-3 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\epsilon_{r, }$	$\epsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\epsilon,r, }$	$\tan \delta_{\epsilon,r,\perp}$	η
20	3,35	2,42	0,278	0,0029	0,0061	45,2

Außerdem wird die Verbindung *n*-1-Pentyl-4'-cyanobiphenyl (auch „PP-5-N“ oder „5CB“ genannt) und die Flüssigkristallmischung ZLI-4792 (Produkt vom Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) auf ihre Eigenschaften 19 GHz untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Eigenschaften der verschiedenen Beispiele bei 19 GHz u. 20°C

Beispiel	Flüssigkristall	$\epsilon_{r, }$	$\epsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\epsilon}$ r,Max.	η
Vergl. 1	P2-6-3*	3,35	2,42	0,278	0,0061	45,2
Vergl. 2	PP-3-N [§]	3,06	2,66	0,131	0,0273	4,8
Vergl. 3	ZLI [§]	2,57	2,29	0,107	0,0126	8,5
1	M-1	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.
2	M-2	3,33	2,40	0,280	0,0060	46,7
3	M-3	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.
4	M-4	3,30	2,39	0,275	0,0059	46,3
5	M-5	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.
6	M-6	3,31	2,41	0,273	0,0058	47,4
7	M-7	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.
8	M-8	3,33	2,40	0,279	0,0057	48,8

Bemerkungen: *) P2-6-3: PTP(2)TP-6-3,
[§]) PP-3-N: 4-Cyano-4'-*n*-propyl-biphenyl auch „5CB“,
[§]) ZLI : ZLI-4792 und
n.z.b.: noch zu bestimmen.

Mischungsbeispiel 1

Es wird ein Flüssigkristallmedium M-1 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt. Die Verbindung (1) (Nr. 1) stammt aus dem Synthesebeispiel 1.

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 94 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= 0,124
1	(1)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +6,4
2	BCH-3F.F	10,8	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
3	BCH-5F.F	9,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
4	ECCP-30CF3	4,5	V_0 (20°C)	= n.z.b. V
5	ECCP-50CF3	4,5	γ_1 (20°C)	= 150 mPa · s
6	CBC-33F	1,8		
7	CBC-53F	1,8		
8	CBC-55F	1,8		
9	PCH-6F	7,2		
10	PCH-7F	5,4		
11	CCP-20CF3	7,2		
12	CCP-30CF3	10,8		
13	CCP-40CF3	6,3		
14	CCP-50CF3	9,9		
15	PCH-5F	9,0		
Σ		100,0		

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

Tabelle 3: Eigenschaften der Mischung M-1 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.

Bemerkung: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Zum Vergleich wird ein Medium C-1 ohne die Verbindung (1) aus den Verbindungen Nr. 2-15 des Mediums M-1 hergestellt, wobei die Verbindungen Nr. 2-15 in den gleichen relativen Mengen enthalten sind.

5 Mischungsbeispiel 2

Es wird eine Flüssigkristallmischung M-2 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt.

10	Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
	Verbindung			T(N,I) = 116,5 °C Δn (20°C, 589,3 nm) = n.z.b. $\Delta \epsilon$ (20°C, 1 kHz) = +2,0 k_{11} (20°C) = 12,5 pN k_{33}/k_{11} (20°C) = 3,05 V_0 (20°C) = 2,62 V γ_1 (20°C) = n.z.b. mPa · s	
	Nr.	Abkürzung	c/%		
	1	(1)	10,0		
	2	PTP(2)TP-6-3	90,0		
15	Σ		100,0		

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

20 Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

25 Tabelle 4: Eigenschaften der Mischung M-2 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\epsilon_{r, }$	$\epsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\epsilon, r, }$	$\tan \delta_{\epsilon, r,\perp}$	η
20	3,33	2,40	0,280	0,0028	0,0060	46,7

30 Diese Mischung wird für Anwendungen im Mikrowellenbereich, insbesondere für Phasenschieber für „phased array“ Antennen verwendet.

Mischungsbeispiel 3

Es wird ein Flüssigkristallmedium M-3 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt. Die Verbindung (2) (Nr. 1) stammt aus dem Synthesebeispiel 2.

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 85,0 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= 0,118
1	(2)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +6,1
2	BCH-3F.F	10,8	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
3	BCH-5F.F	9,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
4	ECCP-30CF3	4,5	V_0 (20°C)	= n.z.b. V
5	ECCP-50CF3	4,5	γ_1 (20°C)	= 158 mPa · s
6	CBC-33F	1,8		
7	CBC-53F	1,8		
8	CBC-55F	1,8		
9	PCH-6F	7,2		
10	PCH-7F	5,4		
11	CCP-20CF3	7,2		
12	CCP-30CF3	10,8		
13	CCP-40CF3	6,3		
14	CCP-50CF3	9,9		
15	PCH-5F	9,0		
Σ		100,0		

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

Tabelle 5: Eigenschaften der Mischung M-3 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.

Bemerkung: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Mischungsbeispiel 4

Es wird eine Flüssigkristallmischung M-4 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt.

5

10

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 106 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= n.z.b.
1	(2)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +2,8
2	PTP(2)TP-6-3	<u>90,0</u>	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
Σ		<u>100,0</u>	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
			V_0 (20°C)	= n.z.b. V
			γ_1 (20°C)	= n.z.b. mPa · s

15

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

20

Tabelle 6: Eigenschaften der Mischung M-4 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	3,30	2,39	0,275	0,0026	0,0059	46,3

25

30

35

Mischungsbeispiel 5

Es wird ein Flüssigkristallmedium M-5 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt. Die Verbindung (3) (Nr. 1) stammt aus dem Synthesebeispiel 3.

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 86 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= 0,119
1	(3)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +6,1
2	BCH-3F.F	10,8	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
3	BCH-5F.F	9,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
4	ECCP-30CF3	4,5	V_0 (20°C)	= n.z.b. V
5	ECCP-50CF3	4,5	γ_1 (20°C)	= 156 mPa · s
6	CBC-33F	1,8		
7	CBC-53F	1,8		
8	CBC-55F	1,8		
9	PCH-6F	7,2		
10	PCH-7F	5,4		
11	CCP-20CF3	7,2		
12	CCP-30CF3	10,8		
13	CCP-40CF3	6,3		
14	CCP-50CF3	9,9		
15	PCH-5F	9,0		
Σ		100,0		

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

Tabelle 7: Eigenschaften der Mischung M-5 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r }$	$\varepsilon_{r\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r\perp}$	η
20	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.

Bemerkung: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Mischungsbeispiel 6

Es wird eine Flüssigkristallmischung M-6 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt.

5

10

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 105 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= n.z.b.
1	(3)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +2,9
2	PTP(2)TP-6-3	90,0	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
Σ		100,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
			V_0 (20°C)	= n.z.b. V
			γ_1 (20°C)	= n.z.b. mPa · s

15

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

20

Tabelle 8: Eigenschaften der Mischung M-6 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	3,31	2,41	0,273	0,0026	0,0058	47,4

25

30

35

Mischungsbeispiel 7

Es wird ein Flüssigkristallmedium M-7 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt. Die Verbindung (4) (Nr. 1) stammt aus dem Synthesebeispiel 4.

5

10

15

20

25

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I)	= 92 °C
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= 0,122
1	(4)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +6,1
2	BCH-3F.F	10,8	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
3	BCH-5F.F	9,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
4	ECCP-30CF3	4,5	V_0 (20°C)	= n.z.b. V
5	ECCP-50CF3	4,5	γ_1 (20°C)	= 170 mPa · s
6	CBC-33F	1,8		
7	CBC-53F	1,8		
8	CBC-55F	1,8		
9	PCH-6F	7,2		
10	PCH-7F	5,4		
11	CCP-20CF3	7,2		
12	CCP-30CF3	10,8		
13	CCP-40CF3	6,3		
14	CCP-50CF3	9,9		
15	PCH-5F	9,0		
Σ		100,0		

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

30

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

Tabelle 9: Eigenschaften der Mischung M-7 bei 19 GHz u. 20°C

35

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.	n.z.b.

Bemerkung: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Mischungsbeispiel 8

Es wird eine Flüssigkristalmischung M-8 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt.

5

10

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften	
Verbindung			T(N,I) = 117 °C	
Nr.	Abkürzung	c/%	Δn (20°C, 589,3 nm)	= n.z.b.
1	(4)	10,0	$\Delta \varepsilon$ (20°C, 1 kHz)	= +2,7
2	PTP(2)TP-6-3	90,0	k_{11} (20°C)	= n.z.b. pN
Σ		100,0	k_{33}/k_{11} (20°C)	= n.z.b.
			V_0 (20°C)	= n.z.b. V
			γ_1 (20°C)	= n.z.b. mPa · s

15

Bemerkungen: n.z.b.: noch zu bestimmen.

Diese Mischung eignet sich sehr gut für Anwendungen im Mikrowellenbereich und/oder Millimeterwellenbereich, insbesondere für Phasenschieber.

20

Tabelle 10: Eigenschaften der Mischung M-8 bei 19 GHz u. 20°C

T/°C	$\varepsilon_{r, }$	$\varepsilon_{r,\perp}$	τ	$\tan \delta_{\varepsilon, r, }$	$\tan \delta_{\varepsilon, r,\perp}$	η
20	3,33	2,40	0,279	0,0024	0,0057	48,8

25

Weitere Kombinationen der Ausführungsformen und Varianten der Erfindung gemäß der Beschreibung ergeben sich auch aus den folgenden Ansprüchen.

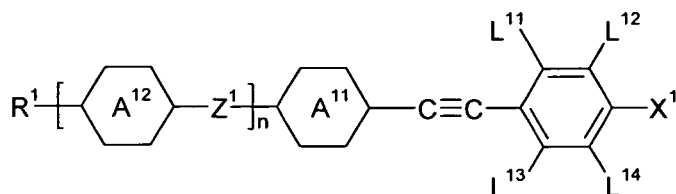
30

35

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I

5



I

10

worin

R^1

verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 15 C-Atomen oder verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl mit 2 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte „-CH₂-“-Gruppen durch -O- ersetzt sein können und/oder ein oder mehrere H-Atome durch Halogenatome ersetzt sein können,

20

X^1

F, Cl, fluoriertes Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkenyl mit 2 bis 4 C-Atomen, fluoriertes Alkenyloxy mit 2 bis 4 C-Atomen, CN, NCS oder SF₅,

25

L^{11} und L^{13}

jeweils unabhängig voneinander verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl oder Alkynyl mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte „-CH₂-“-Gruppen durch -O- ersetzt sein können, substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes

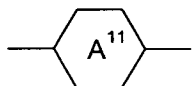
30

35

Phenyl, substituiertes oder unsubstituiertes
Arylethynyl und alternativ L^{13} auch H,

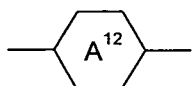
5 L^{12} und L^{14} jeweils unabhängig voneinander F, Cl, CN,
verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl mit 1 bis 12 C-
Atomen, verzweigtes oder unverzweigtes Alkenyl
oder Alkynyl mit 2 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen
10 Resten auch eine oder mehrere nicht benachbarte
„-CH₂-“-Gruppen durch -O- ersetzt sein können,
substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl,
Cycloalkenyl, substituiertes oder unsubstituiertes
Phenyl, substituiertes oder unsubstituiertes
15 Arylethynyl, fluoriertes Alkyl oder fluoriertes Alkyloxy
jeweils mit 1 bis 12 C-Atomen, fluoriertes Alkenyl
oder fluoriertes Alkenyloxy jeweils mit 2 bis 12 C-
Atomen, alternativ L^{14} auch H,

20



und

25



bei jedem Auftreten unabhängig voneinander

30

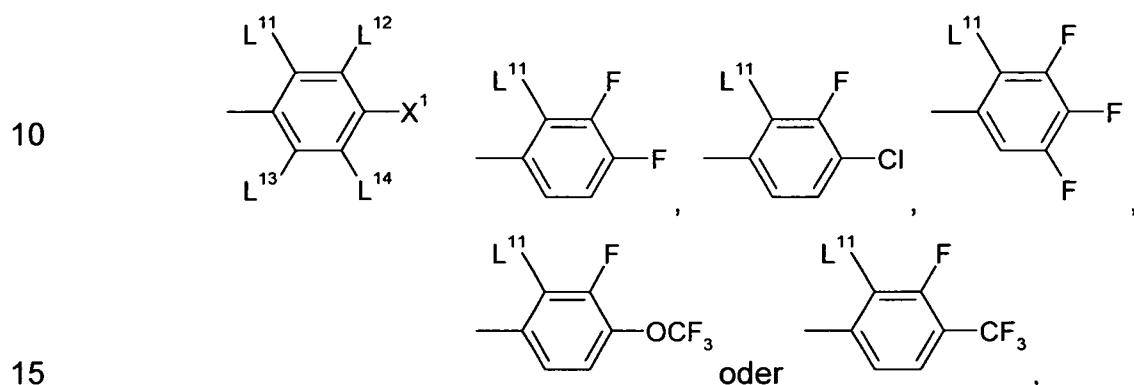
ein aromatisches oder heteroaromatisches
Ringsystem, wie 1,4-Phenylen, 1,4-Naphthylen, 2,6-
Naphthylen, 1,4-Anthracenylen, 2,6-Anthracenylen, 2,7-
Pyrenylen, 2,7-Phenantrenylen, worin auch eine oder
zwei „CH“-Gruppen durch N ersetzt sein können und,
wobei die Ringsysteme ebenfalls beliebig mit den
Substituenten L^{11} substituiert sein können,
35 ein cycloaliphatisches Ringsystem wie 1,4-
Cyclohexylen worin auch eine oder zwei nicht

benachbarte „CH₂“-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, 1,4-Cyclohexenylen oder 1,4-Bicyclooctylen,

- 5 Z¹¹ bei jedem Auftreten unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -C≡C-, -CF=CF-, -CH=CH-, -OCF₂-, CH₂-CH₂-, oder -OCH₂-,
- 10 n eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3
- bedeuten.
- 15 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass L¹² und L¹⁴ gleichzeitig H bedeuten oder beide kein H bedeuten und/oder dass genau eine Gruppe aus L¹¹ und L¹² F bedeutet.
- 20 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder, dadurch gekennzeichnet, dass L¹¹ und/oder L¹² unabhängig voneinander
- einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -(CO)O-, -O(CO)-, -25 (CO)-, -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass O- oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind,
- 30 optional durch Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen, oder optional durch Halogen, durch Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen oder durch Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen substituiertes Phenyl
- bedeuten.

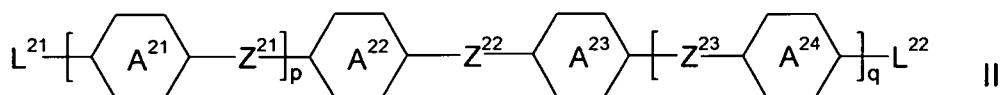
4. Verbindungen nach Zeinem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist.

5. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass



bedeutet.

- 20 6. Flüssigkristallmedium, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 enthält.
- 25 7. Flüssigkristallmedium nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II enthält:



worin

L^{21} R^{21} oder X^{21} ,

35 L^{22} R^{22} oder X^{22} ,

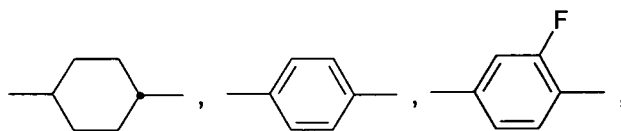
- 5 R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander unfluoriertes Alkyl oder unfluoriertes Alkoxy mit 1 bis 17 C-Atomen oder unfluoriertes Alkenyl, unfluoriertes Alkynyl, unfluoriertes Alkenyloxy, oder unfluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Alkyl oder unfluoriertes Alkenyl bedeuten,
- 10 X^{21} und X^{22} unabhängig voneinander F, Cl, Br, -CN, -NCS, -SCN, -SF₅, fluoriertes Alkyl oder fluoriertes Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder fluoriertes Alkenyl, fluoriertes Alkenyloxy oder fluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 7 C-Atomen bedeuten,
- 15 p, q unabhängig 0 oder 1,
- Z^{21} bis Z^{23} unabhängig voneinander *trans*- -CH=CH-, *trans*- -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten, und

20

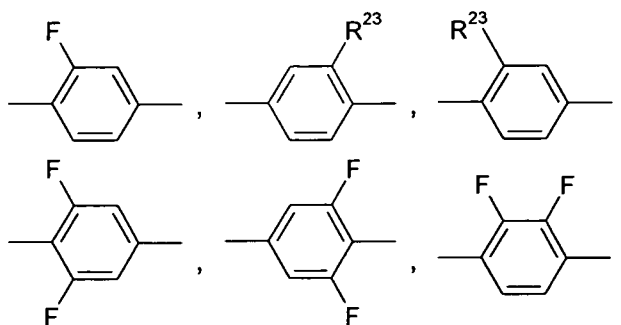


unabhängig voneinander

25

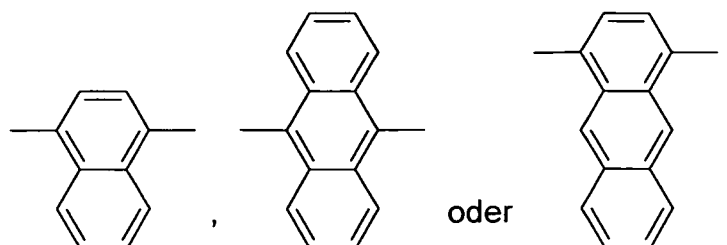


30



35

5

R²³

Alkyl mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 5 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 C-Atomen

10

bedeuten.

15

8. Flüssigkristallmedium nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Verbindungen der Formel I im Medium im Bereich von insgesamt 5 % bis 95 % liegt.

20

9. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einem flüssigkristallinen Medium.

10. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einem Bauteil für die Hochfrequenztechnik.

25

11. Verfahren zur Herstellung eines Flüssigkristallmediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel I mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen und optional mit einem oder mehreren Additiven gemischt wird.

30

12. Bauteil für die Hochfrequenztechnik, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Flüssigkristallmedium nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 enthält.

35

13. Bauteil nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen oder mehrere funktionell verbundene Phasenschieber handelt.

14. Verwendung eines Flüssigkristallmediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8 in einem Bauteil für die Hochfrequenztechnik.
- 5 15. „Phased array“ Antenne, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein oder mehrere Bauteile nach Anspruch 12 oder 13 enthält.

10

15

20

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001365

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09K19/18 G02F1/13 H01P1/18 C07C25/24
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09K G02F H01P C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2006, Liang, Xiao, Tang, Hong, Zhang, Wei, Zhang, Baizhe: "Process for the preparation of diphenylacetylene derivatives as liquid crystal display materials", XP002674881, Database accession no. 2006:345070	1,3-8
Y	the whole document compounds with registry number: 888317-88-2, 888317-90-6 888317-92-8, 888317-93-9 888317-94-0, 888317-95-1 888317-96-2, 888317-97-3 888317-98-4, 888317-99-5 888318-00-1, 888318-01-2 -/-	9-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 May 2012

Date of mailing of the international search report

21/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lange, Tim

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/001365

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	888318-02-3, 888318-03-4 888318-04-5, 888318-05-6 888318-06-7, 888318-07-8 888318-08-9, 888318-09-0 888318-10-3, 888318-11-4 888318-12-5, 888318-13-6 888318-14-7, 888318-15-8 888318-16-9, 888318-17-0 888318-18-1, 888318-19-2 & CN 100 335 454 C (UNIV TSINGHUA [CN]) 5 September 2007 (2007-09-05) -----	
X	YOSHIHIRO KIKKAWA ET AL: "Bipyridine Derivatives at a Solid/Liquid Interface: Effects of the Number and Length of Peripheral Alkyl Chains", LANGMUIR, vol. 26, no. 5, 2 March 2010 (2010-03-02), pages 3376-3381, XP55025753, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la903156m	1,3-8
Y	table 3; compounds 3C11 - 3C-17 -----	9-15
X	GIRAUD ET AL: "One-pot hydrosilylation-protodesilylation of functionalized diarylalkynes: a highly selective access to Z-stilbenes. Application to the synthesis of combretastatin A-4", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 49, no. 7, 8 January 2008 (2008-01-08), pages 1107-1110, XP022423181, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2007.12.057 table 1; compounds 1b, 1c -----	1,3,4
X	WO 2006/084338 A1 (ILIAD CHEMICALS PTY LTD [AU]; CHAPLIN JASON HUGH [AU]; GILL GURMIT SIN) 17 August 2006 (2006-08-17) product of step ii); page 90 -----	1,3,4
X	R. W. DATE, D. W. BRUCE: "Shape Amphiphiles: Mixing Rods and Discs in Liquid Crystals", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 125, 2003, pages 9012-9013, XP002674882, DOI: 10.1021/ja0357947 compound 2 Use as liquid crystals: see title ----- -/--	1,3,4,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/001365

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	A. GAEBLER ET AL: "Liquid Crystal-Reconfigurable Antenna Concepts for Space Applications at Microwave and Millimeter Waves", INTERNATIONAL JOURNAL OF ANTENNAS AND PROPAGATION, vol. 2009, 1 January 2009 (2009-01-01), pages 1-7, XP55024381, ISSN: 1687-5869, DOI: 10.1155/2009/876989 the whole document	9-15
X	----- WO 2011/035849 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; MONTENEGRO ELVIRA [DE]; JASPER CHRISTIAN [DE];) 31 March 2011 (2011-03-31) Markush Formel aus:claim 1 Verwendung als eine von mehrere Komponenten in Flüssigkristallmedien:claims 6-12 Verwendung als Bauteil zur Phasenverschiebung in der Hochfrequenztechnikclaims 14-17 -----	1-15
X,P	WO 2011/047781 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JASPER CHRISTIAN [DE]; MONTENEGRO ELVIRA [DE];) 28 April 2011 (2011-04-28) page 34 - page 35; compounds 12,14 -----	1,3-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/001365

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006084338 A1	17-08-2006	AU 2006212726 A1	17-08-2006
		CA 2597447 A1	17-08-2006
		EP 1848704 A1	31-10-2007
		JP 2008530030 A	07-08-2008
		NZ 556686 A	29-01-2010
		US 2010292190 A1	18-11-2010
		WO 2006084338 A1	17-08-2006

WO 2011035849 A1	31-03-2011	DE 102010035987 A1	31-03-2011
		JP 2011074074 A	14-04-2011
		TW 201127784 A	16-08-2011
		WO 2011035849 A1	31-03-2011

WO 2011047781 A1	28-04-2011	DE 102010047404 A1	28-04-2011
		TW 201122086 A	01-07-2011
		WO 2011047781 A1	28-04-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C09K19/18	G02F1/13	H01P1/18 C07C25/24
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C09K G02F H01P C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 2006, Liang, Xiao, Tang, Hong, Zhang, Wei, Zhang, Baizhe: "Process for the preparation of diphenylacetylene derivatives as liquid crystal display materials", XP002674881, Database accession no. 2006:345070	1,3-8
Y	das ganze Dokument compounds with registry number: 888317-88-2, 888317-90-6 888317-92-8, 888317-93-9 888317-94-0, 888317-95-1 888317-96-2, 888317-97-3 888317-98-4, 888317-99-5 888318-00-1, 888318-01-2 -/-	9-15
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. Mai 2012		21/05/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lange, Tim

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	888318-02-3, 888318-03-4 888318-04-5, 888318-05-6 888318-06-7, 888318-07-8 888318-08-9, 888318-09-0 888318-10-3, 888318-11-4 888318-12-5, 888318-13-6 888318-14-7, 888318-15-8 888318-16-9, 888318-17-0 888318-18-1, 888318-19-2 & CN 100 335 454 C (UNIV TSINGHUA [CN]) 5. September 2007 (2007-09-05) -----	
X	YOSHIHIRO KIKKAWA ET AL: "Bipyridine Derivatives at a Solid/Liquid Interface: Effects of the Number and Length of Peripheral Alkyl Chains", LANGMUIR, Bd. 26, Nr. 5, 2. März 2010 (2010-03-02), Seiten 3376-3381, XP55025753, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la903156m Tabelle 3; Verbindungen 3C11 - 3C-17 -----	1,3-8
Y	GIRAUD ET AL: "One-pot hydrosilylation-protodesilylation of functionalized diarylalkynes: a highly selective access to Z-stilbenes. Application to the synthesis of combretastatin A-4", TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 49, Nr. 7, 8. Januar 2008 (2008-01-08) , Seiten 1107-1110, XP022423181, ISSN: 0040-4039, DOI: 10.1016/J.TETLET.2007.12.057 Tabelle 1; Verbindungen 1b, 1c -----	9-15
X	WO 2006/084338 A1 (ILIAD CHEMICALS PTY LTD [AU]; CHAPLIN JASON HUGH [AU]; GILL GURMIT SIN) 17. August 2006 (2006-08-17) product of step ii); Seite 90 -----	1,3,4
X	R. W. DATE, D. W. BRUCE: "Shape Amphiphiles: Mixing Rods and Discs in Liquid Crystals", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 125, 2003, Seiten 9012-9013, XP002674882, DOI: 10.1021/ja0357947 Verbindung 2 Use as liquid crystals: see title ----- -/--	1,3,4,6

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	A. GAEBLER ET AL: "Liquid Crystal-Reconfigurable Antenna Concepts for Space Applications at Microwave and Millimeter Waves", INTERNATIONAL JOURNAL OF ANTENNAS AND PROPAGATION, Bd. 2009, 1. Januar 2009 (2009-01-01), Seiten 1-7, XP55024381, ISSN: 1687-5869, DOI: 10.1155/2009/876989 das ganze Dokument	9-15
X	----- WO 2011/035849 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; MONTENEGRO ELVIRA [DE]; JASPER CHRISTIAN [DE];) 31. März 2011 (2011-03-31) Markush Formel aus:Anspruch 1 Verwendung als eine von mehrere Komponenten in Flüssigkristallmedien:Ansprüche 6-12 Verwendung als Bauteil zur Phasenverschiebung in der HochfrequenztechnikAnsprüche 14-17 -----	1-15
X,P	WO 2011/047781 A1 (MERCK PATENT GMBH [DE]; JASPER CHRISTIAN [DE]; MONTENEGRO ELVIRA [DE];) 28. April 2011 (2011-04-28) Seite 34 - Seite 35; Verbindungen 12,14 -----	1,3-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/001365

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2006084338	A1	17-08-2006	AU	2006212726	17-08-2006
			CA	2597447	17-08-2006
			EP	1848704	31-10-2007
			JP	2008530030	07-08-2008
			NZ	556686	29-01-2010
			US	2010292190	18-11-2010
			WO	2006084338	17-08-2006

WO 2011035849	A1	31-03-2011	DE	102010035987	31-03-2011
			JP	2011074074	14-04-2011
			TW	201127784	16-08-2011
			WO	2011035849	31-03-2011

WO 2011047781	A1	28-04-2011	DE	102010047404	28-04-2011
			TW	201122086	01-07-2011
			WO	2011047781	28-04-2011
