



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I589684 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：100142778 (22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 22 日

(51) Int. Cl. : C09K19/44 (2006.01) C09K19/18 (2006.01)  
C07C25/24 (2006.01) H01P1/18 (2006.01)

(30) 優先權：2010/11/23 德國 102010052284.8

(71) 申請人：馬克專利公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)  
德國

(72) 發明人：賈斯柏 克里斯汀 JASPER, CHRISTIAN (DE)；真邊篤孝 MANABE, ATSUTAKA (JP)；普拉斯 戴特利夫 PAULUTH, DETLEF (DE)；瑞芬拉斯 佛克 REIFFENRATH, VOLKER (DE)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 5380461	US 5914071
US 2005/0067605A1	US 2008/0149891A1

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 47 頁

## (54) 名稱

用於液晶介質之化合物及其於高頻構件之用途

COMPOUNDS FOR A LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM, AND THE USE THEREOF FOR HIGH-FREQUENCY COMPONENTS

## (57) 摘要

本發明係關於在兩個環之間具有至少一個氟化 C-C 雙鍵之化合物、其於高頻構件之用途、包含該等化合物之液晶介質、及包含此等介質之高頻構件，特別是天線，尤其是千兆赫範圍內之天線。該液晶介質例如用於可調諧「相控陣列」天線之微波相移。

The present invention relates to compounds having at least one fluorinated C-C double bond between two rings, to the use thereof for high-frequency components, to liquid-crystalline media comprising the compounds, and to high-frequency components, in particular antennae, especially for the giga-hertz range, comprising these media. The liquid-crystalline media serve, for example, for the phase shifting of microwaves for tuneable 'phased-array' antennae.

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： [50142778]

※申請日： 100.11.22

※IPC 分類：C09K; G02F

一、發明名稱：(中文/英文)

用於液晶介質之化合物及其於高頻構件之用途

COMPOUNDS FOR A LIQUID-CRYSTALLINE MEDIUM, AND THE  
USE THEREOF FOR HIGH-FREQUENCY COMPONENTS

C09K1P/44 (2006.01)  
C09K1P/44 (2006.01)  
C07C25/44 (2006.01)  
H01P1/18 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係關於在兩個環之間具有至少一個氟化C-C雙鍵之化合物、其於高頻構件之用途、包含該等化合物之液晶介質、及包含此等介質之高頻構件，特別是天線，尤其是千兆赫範圍內之天線。該液晶介質例如用於可調諧「相控陣列」天線之微波相移。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compounds having at least one fluorinated C-C double bond between two rings, to the use thereof for high-frequency components, to liquid-crystalline media comprising the compounds, and to high-frequency components, in particular antennae, especially for the gigahertz range, comprising these media. The liquid-crystalline media serve, for example, for the phase shifting of microwaves for tuneable 'phased-array' antennae.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在兩個環之間具有至少一個氟化C-C雙鍵之化合物、其於高頻構件之用途、包含該等化合物之液晶介質、及包含此等介質之高頻構件，特別是天線，尤其是千兆赫範圍內之天線。該液晶介質例如起可調諧「相控陣列」天線之微波相移的作用。

### 【先前技術】

液晶介質已用於電光顯示器(液晶顯示器-LCD)中很長時間以呈現資訊。

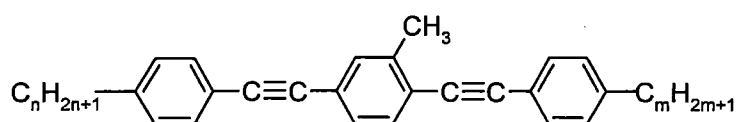
已在說明書EP 0968988 A1、DE 19907941 A1、DE 10120024 A1及JP 08012599 A中提出1,4-二乙炔基苯衍生物作為液晶構件。其中揭示在兩個環之間含有(二氟)伸乙基橋之化合物。

然而，近來諸如在DE 10 2004 029 429 A及JP 2005-120208(A)中亦提出將液晶介質用於微波技術之構件中。

液晶介質在高頻技術中之產業上有價值的應用係基於其特性：其介電特性可藉由尤其千兆赫範圍內之可變電壓來控制。因此，可設計不包含移動部分之可調諧天線(A. Gaebler, A. Moessinger, F. Goelden等人，「Liquid Crystal-Reconfigurable Antenna Concepts for Space Applications at Microwave and Millimeter Waves,」 International Journal of Antennas and Propagation, 第2009卷, Article ID 876989, 7頁, 2009. doi:10.1155/2009/876989)。

公開案 A. Penirschke, S. Müller, P. Scheele, C. Weil, M. Wittek, C. Hock 及 R. Jakoby: 「Cavity Perturbation Method for Characterization of Liquid Crystals up to 35 GHz」, 第 34 屆歐洲微波大會 (34<sup>th</sup> European Microwave Conference)-Amsterdam, 545-548 尤其描述頻率為 9 GHz 之已知液晶單一物質 K15 (Merck KGaA, Germany) 之特性。

在中心伸苯基環上有烷基取代之 1-(苯基乙炔基)二苯乙炔 (下文亦稱為貝斯特蘭化合物 (bistolane compound)) 為熟習此項技術者所知。舉例而言, 公開案 S.-T. Wu, C.-S. Hsu, K.-F. Shyu *Appl. Phys. Lett.* (1999), 74 (3), 344-346 揭示下式之含有側鏈甲基之各種液晶貝斯特蘭化合物:



除此類含有側鏈甲基之液晶貝斯特蘭化合物外, C. S. Hsu, K. F. Shyu, Y. Y. Chuang, S.-T. Wu *Liq. Cryst.* (2000), 27 (2), 283-287 亦揭示含有側鏈乙基之相應化合物, 且提出其尤其在「液晶光學相控陣列」中之用途。

DE 10 2004 029 429 A (參見上文) 描述習知液晶介質在微波技術, 尤其在相移器中之用途。其中已關於液晶介質在相應頻率範圍內之特性對液晶介質進行研究。

公開案 D. J. Spells 等人, (2002), *Liquid Crystals*, 29 (12), 1529-32 揭示所謂的芪二苯乙炔化合物。然而, 該等化合物不會帶有任何側鏈取代基或氟化芪基團。公開案 Chin-Yen Chang 等人, (2008), *Liquid Crystals*, 35 (1), 1-9 同樣揭

示含有 $\alpha$ -甲基苈基團之苈二苯乙炔化合物。苈基團為單甲基化苈基團，而非氟化苈基團。公開案F. Babudri等人，(2008), *Synthesis*, 10, 1580-1588揭示寡聚伸芳基乙烯，其亦包括雙二氟苈。化合物在芳環上經大量不同極性基團(酸、酯、OH)取代且可能充當有機半導體。其中並無關於液晶特性之報導。

然而，迄今為止已知之組合物或個別化合物通常受缺點影響。除其他缺陷之外，其中大多數會導致高損失及/或不當相移或不當材料品質。

在用於高頻技術中時，需要具有至今與眾不同之特定非標準特性或特性組合之液晶介質。

因此，用於具有改良特性之液晶介質之新穎構件係必需的。詳言之，微波範圍之損失必須減少且材料品質( $\eta$ )必須得以改良。對於可調諧天線而言，亦需要對單元電極之間的電壓變化具有快速反應時間之液晶介質。

另外，需要改良構件之低溫性能。操作特性與存放期之改良皆為本文所需。

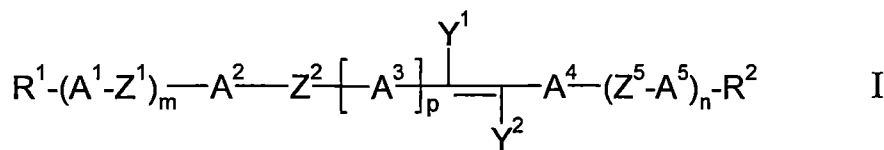
因此極其需要對於相應實際應用具有適合特性之液晶介質。

令人驚奇地，已發現本發明化合物具有顯著較高之澄清點(由向列相轉變為各向同性相)。同時，旋轉黏度( $\gamma_1$ )低於比較化合物中之旋轉黏度，例如含有兩個乙炔橋之化合物。利用此效應，目前已令人驚奇地發現，不具有先前技術材料之缺點或至少僅有顯著低程度缺點之具有適合向列

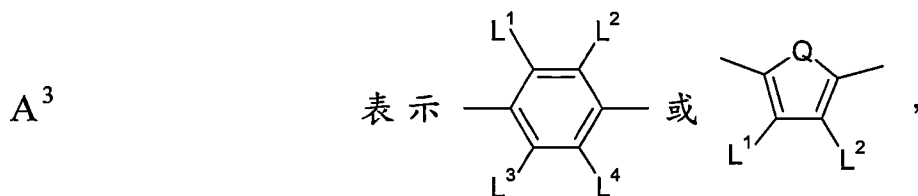
相範圍及高 $\Delta n$ 之液晶介質可由本發明化合物獲得。

### 【發明內容】

本發明係關於式I化合物



其中



$L^1$ 、 $L^2$  彼此獨立地表示基團L或H，

$L^3$ 、 $L^4$  彼此獨立地表示基團L或H，較佳表示H，

L 獨立地表示具有1至12個C原子之分支鏈或未分支鏈烷基，具有2至12個C原子之烯基或炔基，

其中在各情況下，一或多個氫原子可彼此獨立地經F或Cl置換，且另外一或多個非末端「-CH<sub>2</sub>-」基團可彼此獨立地經O置換，或表示C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基或C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烯基，

F、Cl、Br、CN、NCS、SCN或SF<sub>5</sub>，

Q 表示S或O，較佳表示S，

$A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^4$ 、 $A^5$  各彼此獨立地表示

a) 1,4-伸苯基，其中一或多個，較佳1至2個CH

基團可經N置換，

b) 來自基團噻吩-2,5-二基或呋喃-2,5-二基之基團，

或

c) 反-1,4-伸環己基或伸環己烯基，其中另外一或兩個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-及/或-S-置換，且其中H可經F置換，或表示1,4-雙環[2.2.2]伸辛基、環丁烷-1,3-二基或螺[3.3]庚烷-2,6-二基，

且其中在組a)、b)及c)中，

一或多個H原子亦可經如L所定義之基團取代，

且其中較佳至少一個來自A<sup>2</sup>及A<sup>4</sup>之基團，較佳兩個表示如a)或b)，較佳如a)所定義之基團，

其中基團A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup>及A<sup>4</sup>較佳經總計至少一或多個基團L取代，

Z<sup>2</sup> 表示 -C≡C- 或  $\begin{array}{c} \text{Y}^1 \\ | \\ \text{---C}=\text{C---} \\ | \\ \text{Y}^2 \end{array}$ ，

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> 彼此獨立地表示H、F、Cl、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，其中至少一個來自Y<sup>1</sup>/Y<sup>2</sup>之基團表示F，較佳皆表示F，

Z<sup>1</sup>、Z<sup>5</sup> 彼此獨立地表示單鍵、-C≡C-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>O-、-(CO)O-、-CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CH=CF-或-CF=CF-，其中不對稱橋可朝向兩側定向，

R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup> 彼此獨立地表示具有1至15個C原子之鹵化或未

經取代之烷基，其中另外此等基團中之一或多個  $\text{CH}_2$  基團可各彼此獨立地經  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CO})-$  及  $-\text{O}-$  置換，以使得 O 原子不會彼此直接連接，或表示 F、Cl、Br、CN、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、NCS、SCN 或  $\text{SF}_5$ ，

$\text{R}^2$  亦表示 H，

m、n 彼此獨立地表示 0、1 或 2，及

p 表示 1 或 2。

環  $\text{A}^2$  至  $\text{A}^4$  之間的式  $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$  之雙鍵及基團  $\text{Z}^1$  及  $\text{Z}^5$  中視情況存在之雙鍵較佳具有反式組態 (E-組態)。

本發明化合物具有高澄清點、低熔點、極高之光學各向異性 ( $\Delta n$ )。快速響應時間藉由驚人地低的旋轉黏度  $\gamma_1$  而獲得。相移器可因此較快調節。微波波譜中相對較低之損耗因數亦有利。該等化合物單獨或以與其他液晶原基組分之混合物在寬溫度範圍內具有向列相。此等特性使其尤其適用於高頻技術之構件，特別是液晶相移器。本發明之液晶介質具有相應特性，例如寬相位範圍、快速響應時間及另外良好的低溫穩定性。

較佳式 I 化合物之特徵為一或多個以下參數之選擇：

指數 m 較佳為 0 或 1，尤其較佳為 0。指數 n 較佳為 0 或 1，尤其較佳為 0。m+n 較佳為 0 或 1。m+n+p 較佳為 1 或 2，亦即式 I 中環系統之總數較佳為 3 或 4。

基團  $\text{A}^2$ 、 $\text{A}^3$  及  $\text{A}^4$  尤其較佳經總計 1、2 或 3 個基團 L 取代。

若來自  $A^2$  及  $A^4$  之一個基團經 L 取代，則此基團較佳獨立地如式 I 中之  $A^3$  所定義。

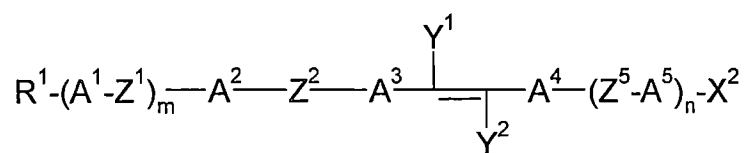
環基團  $A^1$  及  $A^5$  較佳彼此獨立地為 1,4-伸苯基，其中另外一或多個 H 原子可彼此獨立地由如 L 所定義之基團置換。

橋連基團  $Z^1$  及  $Z^5$  較佳彼此獨立地為單鍵、 $-C\equiv C-$ 、 $-CF=CF-$  或  $-CH=CH-$ ，尤其較佳為單鍵。

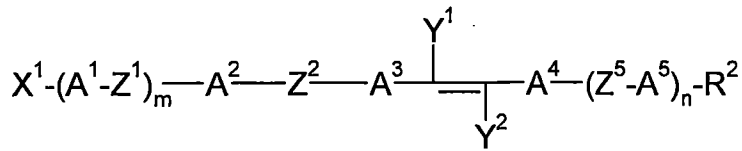
$Z^2$  較佳為  $-C\equiv C-$  或  $-CF=CF-$ ，尤其較佳為  $-C\equiv C-$ 。此等基團尤其支持高  $\Delta n$  值及良好相位特性。 $Y^1/Y^2$  較佳為 H/F、F/H、F/F、Cl/F、 $CH_3/F$ 、 $F/CH_3$  或  $F/Cl$  且尤其較佳為 F/F。

基團  $R^1$  或  $R^2$  中之一者(較佳  $R^1$ )較佳表示具有 1 至 15 個 C 原子之直鏈烷基，其中另外此等基團中之一或多個  $CH_2$  基團可各彼此獨立地經  $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-(CO)O-$ 、 $-O(CO)-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-O-$  置換，以使得 O 原子不會彼此直接連接。基團  $R^1$  與  $R^2$  較佳皆為具有 2 至 7 個 C 原子之烷基。在此情況下， $R^1$  及  $R^2$  表示例如丙基及己基或丁基及丁基，此外表示丙基及戊基、丙基及己基或丁基及戊基。

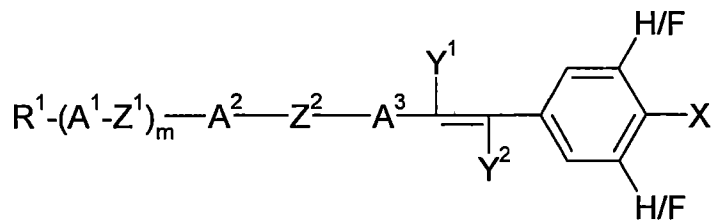
在本發明之另一個較佳實施例中，基團  $R^1$  或  $R^2$  為極性基團(基團 X)。相應式 I 化合物具有明顯正介電各向異性 ( $\Delta\epsilon$ )。 $\Delta\epsilon$  值較佳為 3 或 3 以上。本發明之較佳化合物因此亦為式 IA 及式 IB 之化合物，且較佳為式 IA-1、式 IA-2、式 IB-1 及式 IB-2 之化合物：



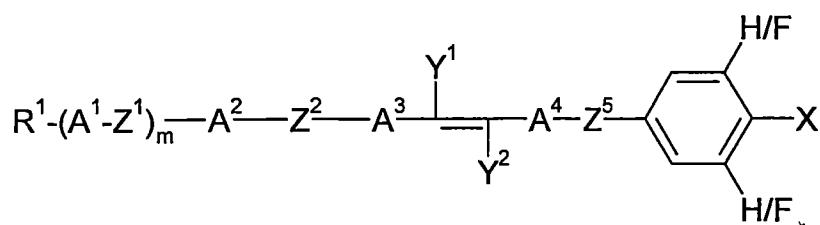
IA



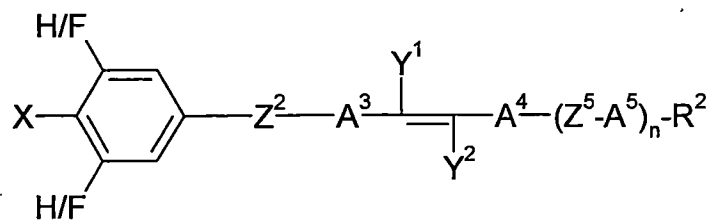
IB



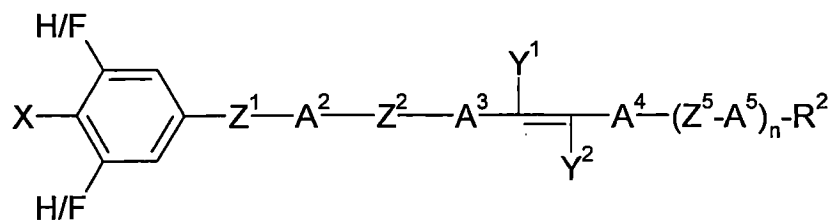
IA-1



IA-2



IB-1



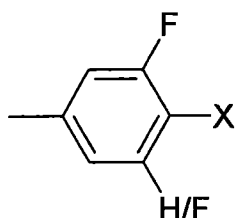
IB-2

其中變數基團係如式I及其較佳子形式中所定義，且基團X、X<sup>1</sup>及X<sup>2</sup>具有以下含義：

X、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> 表示具有1至7個C原子之鹵化烷基，其中另外此基團中之一或多個CH<sub>2</sub>基團可各彼此獨立地經-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CH=CF-、-(CO)-及-O-置換，以使得O原子不會彼此直接連接，或表示F、Cl、

Br、CN、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、NCS、SCN或SF<sub>5</sub>。

基團 X<sup>1</sup>及 X<sup>2</sup>較佳獨立表示 F、OCF<sub>3</sub>、CN、Cl、CF<sub>3</sub> 或 NCS。式 IA-1、式 IA-2、式 IB-1及式 IB-2中之極性頭端基團較佳具有以下結構：

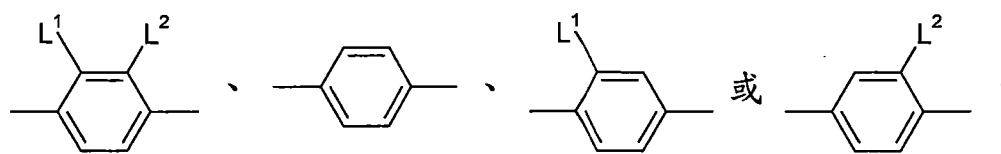


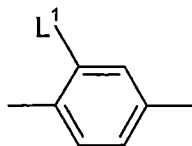
在式 IA及式 IB及式 IA-1、式 IA-2、式 IB-1及式 IB-2之化合物之群組中，尤其較佳為式 IA-1之化合物。

上文及下文中所提及之式中之基團 L<sup>1</sup>及 L<sup>2</sup>或 L較佳各彼此獨立地表示 F、Cl、CN、具有 1 至 8 個 C 原子之分支鏈或未分支鏈烷基、烯基或炔基，其中一或多個氫原子可彼此獨立地經 F 或 Cl 置換，且另外一或多個非末端「-CH<sub>2</sub>-」基團可彼此獨立地經 O 置換，或表示經取代或未經取代之環烷基或環烯基，尤其較佳表示 F、Cl、具有 1 至 5 個 C 原子之烷基、具有 2 至 5 個 C 原子之烯基、環丙基或環丁基。來自 L<sup>1/2</sup>之一個基團較佳為 F、甲基、乙基、環丙基或 Cl，尤其較佳為 F，且另一基團係如上文所定義或較佳為 F、Cl、具有 1 至 5 個 C 原子之烷基、具有 2 至 5 個 C 原子之烯基、環丙基或環丁基。

基團 L<sup>3</sup>與 L<sup>4</sup>較佳皆為 H 或皆不為 H，尤其較佳皆為 H。

環基團 A<sup>3</sup>較佳具有選自下式之部分結構：

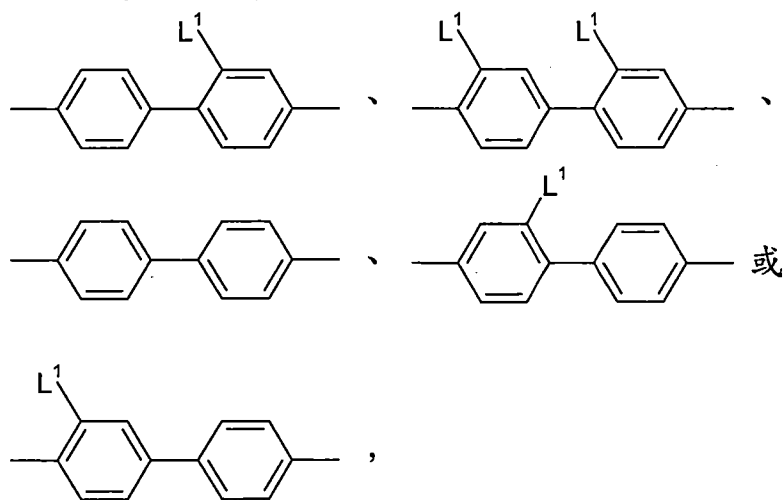


尤其較佳為  ,

其中  $L^{1/2}$  如 L 所定義，且尤其較佳表示 F、甲基或乙基。

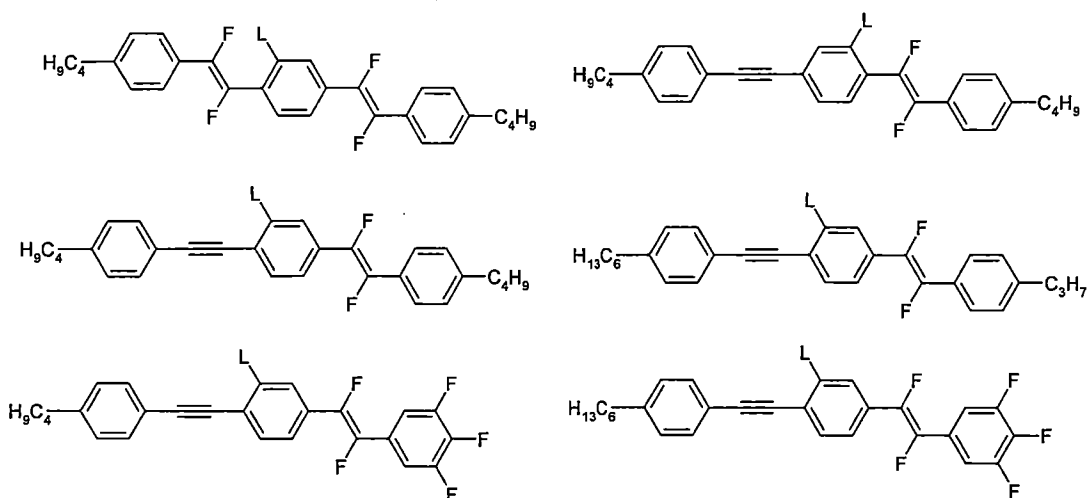
尤其較佳為基團  $A^3$ ，除氟伸乙基橋之外，其經單取代以使得取代基  $L^1$  面向背離氟伸乙基橋之側。

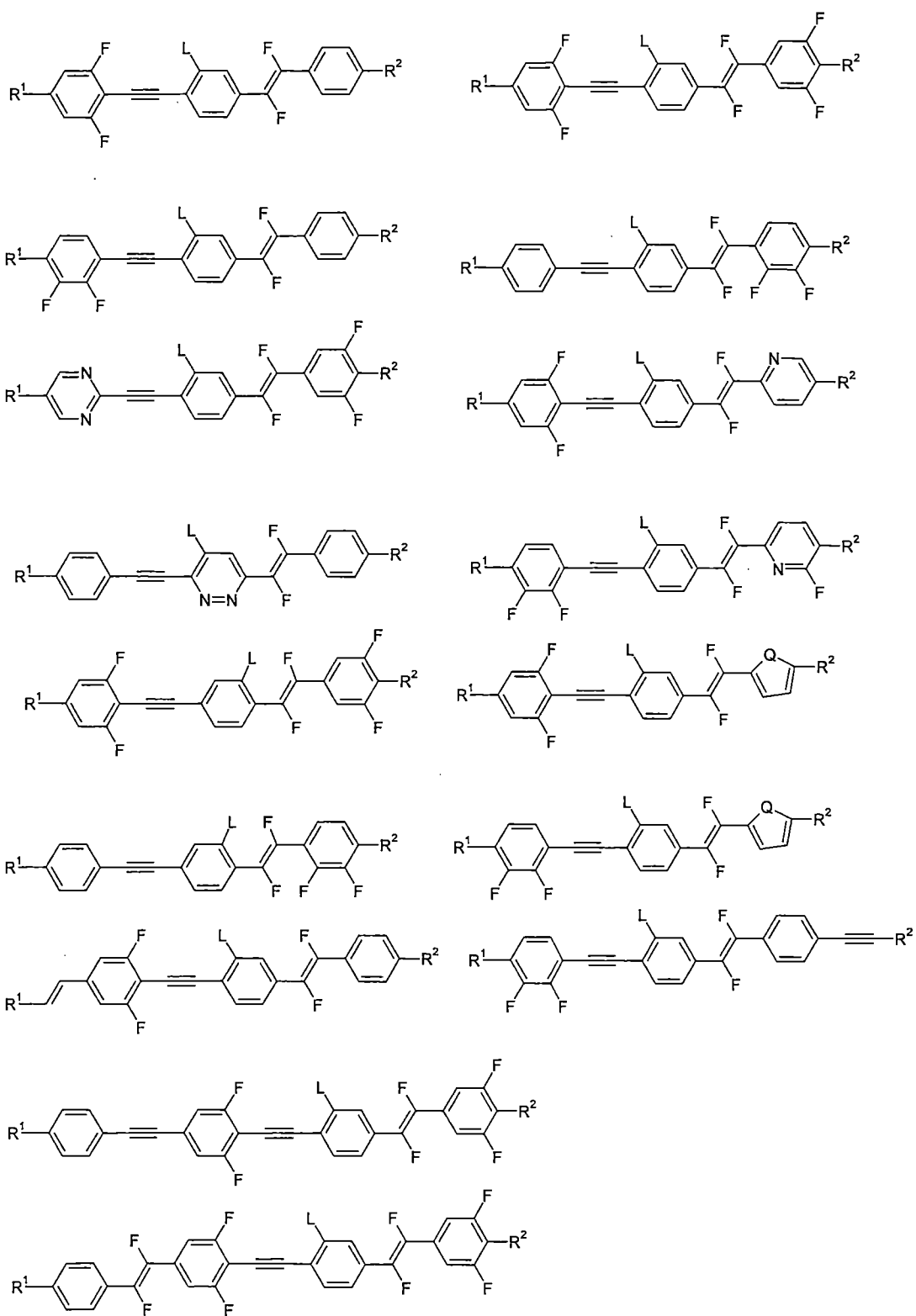
在  $p=2$  之情況下，兩個環  $A^3$  較佳而非獨佔地一起表示選自下式之聯苯基團：

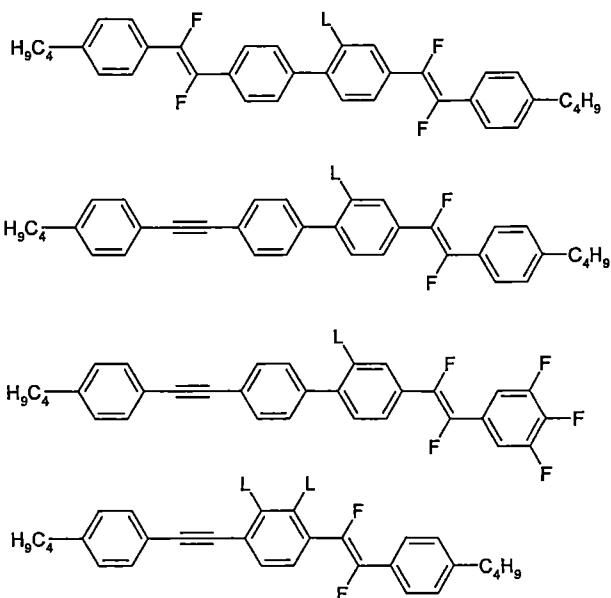


其中  $L^1$  如 L 所定義。

本發明之較佳實施例因此由以下說明性結構來表示：





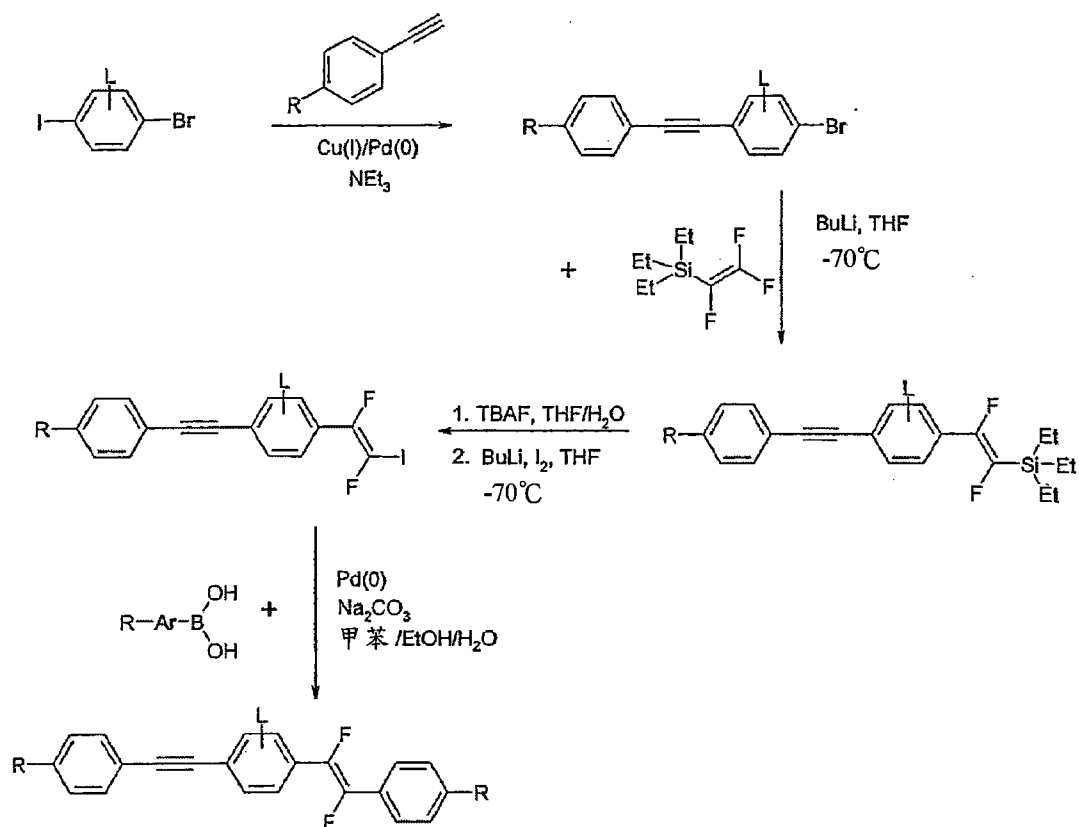


其中該等基團如式I中所定義，詳言之R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>獨立地表示具有2至7個C原子之烷基，例如丙基，且另一基團表示己基，或兩個基團同時表示丙基、丁基、戊基或己基。Q表示例如S。L表示例如F或乙基。

式I化合物宜如以下說明性合成(流程1)中所示來製備：

其中參數R<sup>1/2</sup>、A<sup>1-5</sup>、Z<sup>1/5</sup>、m及n係如上文及下文所定義。R具有R<sup>1/2</sup>之含義。

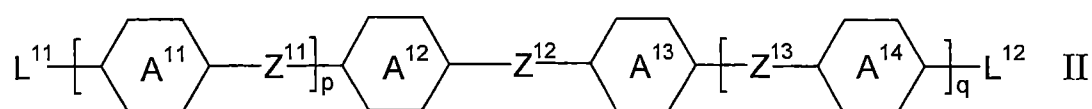
流程1充分描述本文所提出之化合物的合成方法。視該化合物而定，僅呈現實例部分中所述實驗之另一次序。



反應流程1展示某些化合物之合成。苯基「R-苯基」在本文中可概括成根據式I之任何所需基團 $-A^2-(Z^1-A^1)_m-R^1$ 或 $-A^4-(Z^5-A^5)_n-R^2$ 。同樣地，中心環可經根據式I之基團 $-[A^3]_p-$ 置換。取代基L可出現一或多次，或若此類型之取代基出現於一個其他環上則可省略。

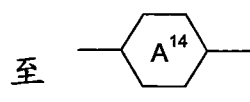
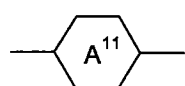
本發明之液晶介質包含一或多種式I化合物及視情況存在的至少一種其他較佳液晶原基化合物。液晶介質因此較佳包含兩種或兩種以上較佳為液晶之化合物。較佳介質包含較佳式I化合物。

液晶介質之其他組分較佳係選自式II化合物：

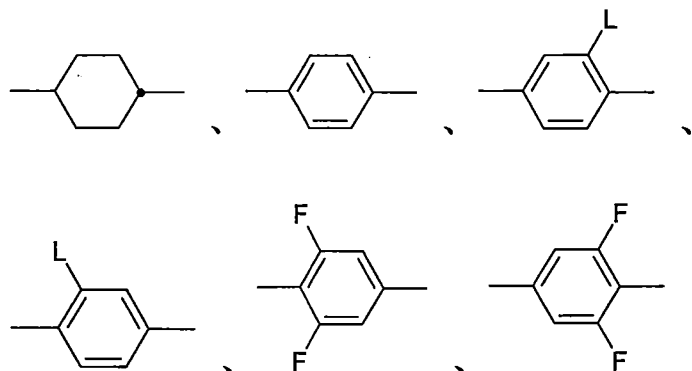


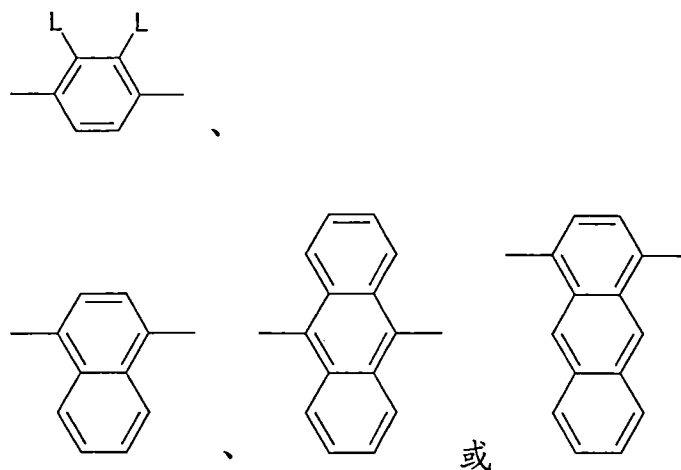
其中

- $L^{11}$  表示  $R^{11}$  或  $X^{11}$  ,
- $L^{12}$  表示  $R^{12}$  或  $X^{12}$  ,
- $R^{11}$  及  $R^{12}$  彼此獨立地表示具有 1 至 17 個 , 較佳具有 3 至 10 個 C 原子之未氟化烷基或未氟化烷氧基、或具有 2 至 15 個 , 較佳 3 至 10 個 C 原子之未氟化烯基、未氟化炔基、未氟化烯氧基或未氟化烷氧基烷基 , 較佳為烷基或未氟化烯基 ,
- $X^{11}$  及  $X^{12}$  彼此獨立地表示 F、Cl、Br、-CN、-NCS、-SCN、-SF<sub>5</sub>、具有 1 至 7 個 C 原子之氟化烷基或氟化烷氧基、或具有 2 至 7 個 C 原子之氟化烯基、氟化烯氧基或氟化烷氧基烷基 , 較佳為氟化烷氧基、氟化烯氧基、F 或 Cl ,
- p、q 獨立地表示 0 或 1 ,
- $Z^{11}$  至  $Z^{13}$  彼此獨立地表示反 -CH=CH-、反 -CF=CF-、-C≡C- 或單鍵 , 及



彼此獨立地表示





其中L獨立地表示具有1至12個C原子之分支鏈或未分支鏈烷基、烯基或炔基，其中一或多個「-CH<sub>2</sub>-」基團亦可彼此獨立地經O置換，或表示C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烯基、氟化烷基或烯基、氟化烷氧基或烯氧基，F、Cl、Br、CN、NCS、SCN或SF<sub>5</sub>。

在本發明之一個較佳實施例中，液晶介質包含一或多種式I化合物及一或多種式II化合物。

本申請案之液晶介質較佳包含總計5至95%，較佳10至90%且尤其較佳15至80%之式I化合物。

本發明之液晶介質較佳包含選自式I及式II化合物之群的化合物，更佳主要由，甚至更佳基本上由且極佳完全由選自式I及式II化合物之群的化合物組成。

在本申請案中，關於組合物之「包含」意謂所討論之實體(亦即介質或組分)包含總濃度較佳為10%或10%以上且極佳20%或20%以上之一或多種所示組分或化合物。

就此而論，「主要由……組成」意謂所討論之實體包含55%或55%以上，較佳60%或60%以上且極佳70%或70%以

上一或多種所示組分或化合物。

就此而論，「基本上由……組成」意謂所討論之實體包含80%或80%以上，較佳90%或90%以上且極佳95%或95%以上一或多種所示組分或化合物。

就此而論，「完全由……組成」意謂所討論之實體包含98%或98%以上，較佳99%或99%以上且極佳100.0%一或多種所示組分或化合物。

本申請案之液晶介質較佳包含總計10至100%，較佳20至95%且尤其較佳25至90%之式I及式II之化合物。

根據本發明，較佳使用總濃度為總混合物之10%至90%，更佳15%至85%，甚至更佳25%至80%且極佳30%至75%之式II化合物。

另外，液晶介質可包含其他添加劑，諸如穩定劑、對掌性摻雜劑及奈米粒子。使用濃度為0.005至6%，較佳0.1至3%之個別外加化合物。此等其他組分之總濃度以總混合物計在0%至10%，較佳0.1%至6%之範圍內。然而，液晶混合物(亦即液晶或液晶原基化合物)之剩餘成分之濃度數據係在不考慮此等添加劑之濃度之情況下列示。

液晶介質較佳包含0至10重量%，尤其0.01至5重量%且尤其較佳0.1至3重量%之穩定劑。該介質較佳包含一或多種選自2,6-二-第三丁基苯酚、2,2,6,6-四甲基哌啶或2-苯并三唑-2-基苯酚之穩定劑。此等助劑為熟習此項技術者所知且例如以光穩定劑形式市售。

因此，本發明之一個實施例亦為一種製備液晶介質之方

法，該液晶介質之特徵在於使一或多種式I化合物與一或多種其他化合物且視情況與一或多種添加劑混合。其他化合物較佳係選自如上所示之式II化合物，及視情況選用之一或多種其他化合物。

在本申請案中，表述介電正性描述 $\Delta\epsilon > 3.0$ 之化合物或組分，介電中性描述 $-1.5 \leq \Delta\epsilon \leq 3.0$ 之化合物或組分，且介電負性描述 $\Delta\epsilon < -1.5$ 之化合物或組分。根據向列主體混合物中之各別單獨化合物之10%溶液之結果判定各別化合物之介電各向異性。若各別化合物於主體混合物中之溶解度小於10%，則濃度將降至5%。測試混合物之電容在具有垂直對準之單元中與在具有均勻對準之單元中均進行測定。兩種類型單元之單元厚度為約20  $\mu\text{m}$ 。所施加之電壓為頻率為1 kHz且有效值通常為0.5 V至1.0 V之矩形波，但其始終選為低於各別測試混合物之電容臨限值。

$\Delta\epsilon$ 定義為 $(\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp})$ ，而 $\epsilon_{\text{平均}}$ 為 $(\epsilon_{||} + 2\epsilon_{\perp})/3$ 。

用於介電正性化合物之主體混合物為混合物ZLI-4792而用於介電中性及介電負性化合物之主體混合物為混合物ZLI-3086，兩者均來自Merck KGaA(Germany)。化合物之介電常數絕對值係根據添加所關注之化合物時主體混合物之各別值的變化來測定。將該等值外推至濃度為100%的所關注化合物。

在20°C之量測溫度下原樣量測具有向列相之組分，所有其他組分如同化合物一樣處理。

在兩種情況下，除非另外明確規定，否則術語臨限電壓

在本申請案中係指光學臨限值，且針對10%相對對比度( $V_{10}$ )表示，且術語飽和電壓係指光學飽和度，且係針對90%相對對比度( $V_{90}$ )表示。亦稱為佛萊德里克斯臨限值(Freedericks threshold)( $V_{Fr}$ )之電容臨限電壓( $V_0$ )僅當明確提及時才使用。

除非另外明確規定，否則本申請案中所指示之參數範圍均包括極限值。

各種特性範圍所指示之不同上限值及下限值彼此組合產生其他較佳範圍。

在本申請案通篇中，除非另外明確規定，否則以下條件及定義將適用。所有濃度均以重量百分比表示且係關於各別總混合物，所有溫度均以攝氏度表示，且所有溫差均以差度表示。除非另外明確規定，否則對於液晶而言典型之所有物理特性均根據「Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals」，Status 1997年11月，Merck KGaA, Germany測定，且針對20°C之溫度表示。在589.3 nm之波長下測定光學各向異性( $\Delta n$ )。在1 kHz之頻率下測定介電各向異性( $\Delta \epsilon$ )。臨限電壓以及所有其他電光特性均使用Merck KGaA, Germany製造之測試單元來測定。用於測定 $\Delta \epsilon$ 之測試單元之單元厚度為約20  $\mu\text{m}$ 。電極為具有1.13  $\text{cm}^2$ 之面積及護環的圓形ITO電極。對於垂直取向( $\epsilon_{||}$ )而言取向層為來自Nissan Chemicals, Japan之SE-1211，且對於平行取向( $\epsilon_{\perp}$ )而言取向層為來自Japan Synthetic Rubber之聚醯亞胺AL-1054。電容係使用

Solatron 1260 頻率反應分析器，使用電壓為  $0.3 V_{\text{rms}}$  之正弦波來測定。電光量測中所用之光為白光。在本文中利用來自 Autronic-Melchers, Germany 之市售 DMS 儀器的裝備。在垂直觀測下測定特徵電壓。分別針對 10%、50% 及 90% 之相對對比度測定臨限電壓 ( $V_{10}$ )、中灰電壓 ( $V_{50}$ ) 及飽和電壓 ( $V_{90}$ )。

針對液晶介質在微波頻率範圍內之特性對液晶介質進行研究，如 A. Penirschke 等人，「Cavity Perturbation Method for Characterization of Liquid Crystals up to 35 GHz」，第 34 屆歐洲微波大會 - Amsterdam, 第 545 至 548 頁所述。在此方面之比較亦見於 A. Gaebler 等人，「Direct Simulation of Material Permittivities...」，12MTC 2009-國際儀錶及量測技術大會 (International Instrumentation and Measurement Technology Conference), Singapore, 2009 (IEEE), 第 463 至 467 頁及 DE 10 2004 029 429 A，其中同樣詳細描述量測方法。

將液晶引入聚四氟乙烯 (PTFE) 或石英毛細管中。毛細管之內半徑為  $180 \mu\text{m}$  且外半徑為  $350 \mu\text{m}$ 。有效長度為  $2.0 \text{ cm}$ 。將填充之毛細管引入共振頻率為  $30 \text{ GHz}$  之腔室中心。此腔室之長度為  $6.6 \text{ mm}$ ，寬度為  $7.1 \text{ mm}$  且高度為  $3.6 \text{ mm}$ 。接著施加輸入信號 (源極)，且使用市售向量網路分析器記錄輸出信號之結果。對於其他頻率 (例如  $19 \text{ GHz}$ )，相應地調整腔室尺寸。

在相應目標頻率下藉助於上文所提及之公開案 A.

Penirschke等人，第34屆歐洲微波大會-Amsterdam，第545至548頁(如其中所述)中之方程10及11，使用用填充有液晶之毛細管之量測與無填充有液晶之毛細管之量測之間的共振頻率及Q因子之變化來測定介電常數及損耗角。

藉由在磁場中使液晶對準獲得具有垂直及平行於液晶指向矢之特性之構件的值。為此，使用永久磁鐵磁場。磁場強度為0.35特斯拉(tesla)。相應地使磁體對準，且接著相應地旋轉90°。

微波範圍中之介電各向異性定義為

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

調變能力或可調諧性( $\tau$ )定義為

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

材料品質( $\eta$ )定義為

$$\eta \equiv (\tau / \tan \delta_{\epsilon_r, \max.})，$$

其中最大介電損耗因子  $\tan \delta_{\epsilon_r, \max.}$ ：

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

其係由  $\tan \delta_{\epsilon_r}$  之量測值之最大值產生。

較佳液晶材料之材料品質( $\eta$ )為6或6以上，較佳為7或7以上，較佳為10或10以上，較佳為15或15以上，尤其較佳為25或25以上且極其較佳為30或30以上。

在相應構件中，較佳液晶材料之相移器品質為15°/dB或15°/dB以上，較佳為20°/dB或20°/dB以上，較佳為30°/dB或30°/dB以上，較佳為40°/dB或40°/dB以上，較佳為50°/dB或50°/dB以上，尤其較佳為80°/dB或80°/dB以上且

極其較佳為  $100^\circ/\text{dB}$  或  $100^\circ/\text{dB}$  以上。

本發明之液晶介質較佳具有在各情況下至少  $-20^\circ\text{C}$  至  $80^\circ\text{C}$ ，較佳  $-30^\circ\text{C}$  至  $85^\circ\text{C}$  且極其較佳  $-40^\circ\text{C}$  至  $100^\circ\text{C}$  之向列相。相位尤其較佳延伸至  $120^\circ\text{C}$  或  $120^\circ\text{C}$  以上，較佳  $140^\circ\text{C}$  或  $140^\circ\text{C}$  以上且極其較佳  $180^\circ\text{C}$  或  $180^\circ\text{C}$  以上。表述具有向列相在本文中意謂在一方面在對應溫度之低溫下觀察不到近晶相及結晶，且另一方面一旦向列相受熱則不發生澄清化。低溫研究以流量黏度計在對應溫度下進行，且藉由儲存於單元厚度為  $5\ \mu\text{m}$  之測試單元中至少 100 小時進行檢查。在高溫下，澄清點係藉由習知方法於毛細管中加以量測。

本發明之液晶介質之澄清點較佳為  $90^\circ\text{C}$  或  $90^\circ\text{C}$  以上，更佳為  $100^\circ\text{C}$  或  $100^\circ\text{C}$  以上，甚至更佳為  $120^\circ\text{C}$  或  $120^\circ\text{C}$  以上，尤其較佳為  $150^\circ\text{C}$  或  $150^\circ\text{C}$  以上且極其較佳為  $170^\circ\text{C}$  或  $170^\circ\text{C}$  以上。

1 kHz 及  $20^\circ\text{C}$  下本發明之液晶介質之  $\Delta\varepsilon$  較佳為 1 或 1 以上，更佳為 2 或 2 以上且極佳為 3 或 3 以上。

在  $589\ \text{nm}(\text{Na}^D)$  及  $20^\circ\text{C}$  下，本發明之液晶介質之  $\Delta n$  較佳在  $0.20$  或  $0.20$  以上至  $0.90$  或  $0.90$  以下之範圍內，更佳在  $0.25$  或  $0.25$  以上至  $0.90$  或  $0.90$  以下之範圍內，甚至更佳在  $0.30$  或  $0.30$  以上至  $0.85$  或  $0.85$  以下之範圍內，且極其較佳在  $0.35$  或  $0.35$  以上至  $0.80$  或  $0.80$  以下之範圍內。

在本申請案之一個較佳實施例中，本發明之液晶介質之  $\Delta n$  較佳為  $0.50$  或  $0.50$  以上，更佳為  $0.55$  或  $0.55$  以上。

此外，本發明之液晶介質之特徵為在微波範圍內之高各向異性。在約 8.3 GHz 下雙折射率例如較佳為 0.14 或 0.14 以上，尤其較佳為 0.15 或 0.15 以上，尤其較佳為 0.20 或 0.20 以上，尤其較佳為 0.25 或 0.25 以上且極其較佳為 0.30 或 0.30 以上。另外，雙折射率較佳為 0.80 或 0.80 以下。

所用液晶為個別物質或混合物。其較佳具有向列相。

在本申請案中，除非另外明確規定，否則術語化合物意謂一種化合物與複數種化合物。

包含液晶介質或至少一種本發明化合物之較佳構件為相移器、可變電抗器、天線陣列(例如無線電、移動通信、微波/雷達及其他資料傳輸)、「匹配電路自調適性濾波器」及其他構件。較佳為如上文所定義用於高頻技術之構件。亦較佳為可藉由不同施加電壓調整之構件。極其較佳構件為相移器。在較佳實施例中，功能上連接複數個相移器，得到例如一般稱為「相控陣列」天線之相控天線組。天線組使用排列於基質中之傳輸或接收元件之相位移以經由干擾達成集束。呈列或柵格形式之相移器之平行排列使得能夠建構所謂的「相控陣列」，其可充當高頻率(例如千兆赫範圍)之可調諧傳輸或接收天線。本發明之相控陣列天線具有極寬的可用接收錐。

較佳應用為汽車、船、飛機、太空旅行及衛星技術領域之載人或無人交通工具上之雷達裝置及資料傳輸設備。

對於製造適合構件，特別是相移器而言，通常將本發明之液晶介質引入厚度小於 1 mm、寬度為幾毫米且長度為幾

公分之矩形腔室中。該等腔室具有沿兩個長側面安裝之相對電極。該等配置為熟習此項技術者所熟悉。經由施加可變電壓，可在天線操作期間調諧液晶介質之介電特性，以設定天線之不同頻率或方向。

術語「鹵素」或「鹵化」表示F、Cl、Br及I，尤其表示F及Cl且特別是F。

術語「烷基」較佳涵蓋具有1至15個碳原子之直鏈及分支鏈烷基，特別是直鏈基團甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及庚基。具有2至10個碳原子之基團通常較佳。

術語「烯基」較佳涵蓋具有2至15個碳原子之直鏈及分支鏈烯基，特別是直鏈基團。尤其較佳之烯基為C<sub>2</sub>-1E-烯基至C<sub>7</sub>-1E-烯基、C<sub>4</sub>-3E-烯基至C<sub>7</sub>-3E-烯基、C<sub>5</sub>-4-烯基至C<sub>7</sub>-4-烯基、C<sub>6</sub>-5-烯基至C<sub>7</sub>-5-烯基及C<sub>7</sub>-6-烯基，特別是C<sub>2</sub>-1E-烯基至C<sub>7</sub>-1E-烯基、C<sub>4</sub>-3E-烯基至C<sub>7</sub>-3E-烯基及C<sub>5</sub>-4-烯基至C<sub>7</sub>-4-烯基。其他較佳烯基之實例為乙烯基、1E-丙烯基、1E-丁烯基、1E-戊烯基、1E-己烯基、1E-庚烯基、3-丁烯基、3E-戊烯基、3E-己烯基、3E-庚烯基、4-戊烯基、4Z-己烯基、4E-己烯基、4Z-庚烯基、5-己烯基、6-庚烯基及其類似物。具有至多5個碳原子之基團通常較佳。

術語「烷氧基」較佳涵蓋式C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-O-之直鏈基團，其中n表示1至10。n較佳為1至6。較佳烷氧基為(例如)甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、正壬氧基、正癸氧基。

術語「氧雜烷基」或「烷氧基烷基」較佳涵蓋式

$C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$ 之直鏈基團，其中n及m各彼此獨立地表示1至10。較佳地，n為1且m為1至6。

術語「氟化烷基」較佳涵蓋單氟化或多氟化基團。包括全氟化基團。較佳為 $CF_3$ 、 $CH_2CF_3$ 、 $CH_2CHF_2$ 、 $CHF_2$ 、 $CH_2F$ 、 $CHF CF_3$ 及 $CF_2CHF CF_3$ 。

術語「氟化烷氧基」涵蓋單氟化或多氟化基團。較佳為全氟化基團。尤其較佳為 $OCF_3$ 基團。

術語「經取代之環烷基」涵蓋由烷基，特別是具有1至8個碳原子之烷基單取代或多取代之環烷基。

術語「經取代之苯基」涵蓋由如 $R^1$ 所定義之基團單取代或多取代之苯基，特別是經F、Cl、烷基或烷氧基取代之苯基。

在本申請案中，高頻技術意謂頻率在1 MHz至10 THz，較佳1 GHz至3 THz，更佳2 GHz至1 THz，尤其較佳5至300 GHz範圍內之應用。該應用較佳在適用於訊息傳輸之微波波譜或相鄰區內，其中相控陣列模組可用於傳輸或接收天線中。

本發明之液晶介質由一或多種化合物，較佳2至30，更佳3至20且極佳3至16種化合物組成。此等化合物係以習知方式混合。一般而言，將所需量之以較小量使用之化合物溶解於以較大量使用之化合物中。若溫度高於以較高濃度使用之化合物的澄清點，則尤其易於觀察到溶解過程之完成。然而，亦可能以其他習知方式製備介質，例如使用所謂預混合物，其可為例如化合物之同系或共晶混合物，或

使用所謂「多瓶(multibottle)」系統，其成分本身為即用混合物。

液晶之所有溫度，諸如熔點  $T(C,N)$  或  $T(C,S)$ ，自近晶(S)轉變為向列(N)相  $T(S,N)$  及澄清點  $T(N,I)$  均以攝氏度表示。所有溫差均以差度表示。

在本申請案及以下實例中，藉助於首字母縮寫字來指示液晶化合物之結構，其中向化學式之轉化根據以下表A及表B來進行。所有基團  $C_nH_{2n+1}$  及  $C_mH_{2m+1}$  為分別具有  $n$  及  $m$  個C原子之直鏈烷基； $n$ 、 $m$  及  $k$  為整數且較佳表示 0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11 或 12。表B中之編碼為不言自明的。在表A中，僅指示母結構之首字母縮寫字。在個別情況下，母結構之首字母縮寫字後跟隨取代基  $R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$  及  $L^{2*}$  之編碼(由短橫隔開)：

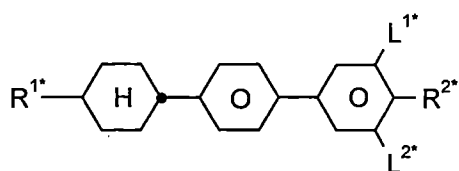
$R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$ 、 $L^{2*}$ 、 $L^{3*}$ 之編碼	$R^{1*}$	$R^{2*}$	$L^{1*}$	$L^{2*}$
nm	$C_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
nOm	$C_nH_{2n+1}$	$OC_mH_{2m+1}$	H	H
nO.m	$OC_nH_{2n+1}$	$C_mH_{2m+1}$	H	H
n	$C_nH_{2n+1}$	CN	H	H
nN.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	H
nN.F.F	$C_nH_{2n+1}$	CN	F	F
nF	$C_nH_{2n+1}$	F	H	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
nOCF <sub>3</sub>	$C_nH_{2n+1}$	OCF <sub>3</sub>	H	H

$R^{1*}$ 、 $R^{2*}$ 、 $L^{1*}$ 、 $L^{2*}$ 、 $L^{3*}$ 之編碼

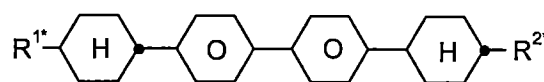
$R^{1*}$	$R^{2*}$	$L^{1*}$	$L^{2*}$
$nOCF_3.F$	$C_nH_{2n+1}$	$OCF_3$	F
n-Vm	$C_nH_{2n+1}$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H
nV-Vm	$C_nH_{2n+1}-CH=CH-$	$-CH=CH-C_mH_{2m+1}$	H

表A及表B中給出適合之混合物組分。

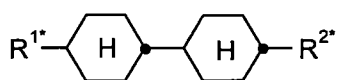
表A



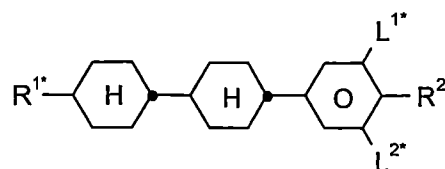
**BCH**



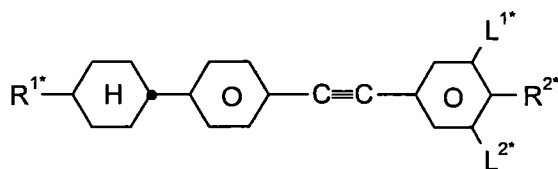
**CBC**



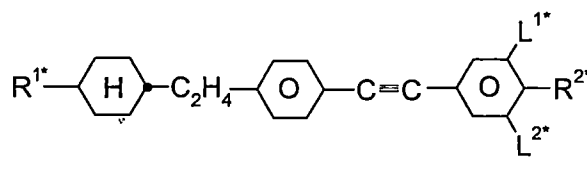
**CCH**



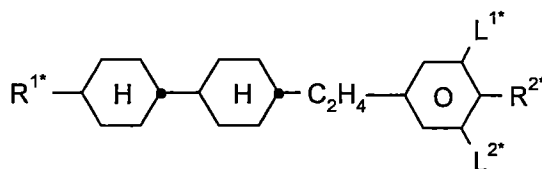
**CCP**



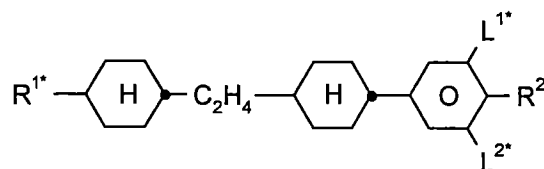
**CPTP**



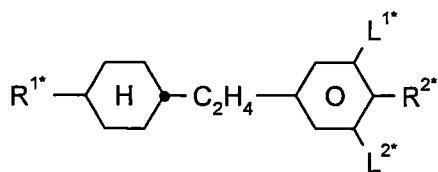
**CEPTP**



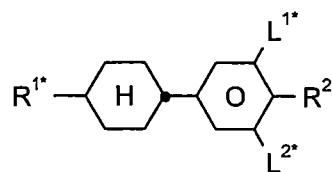
**ECCP**



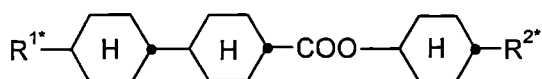
**CECP**



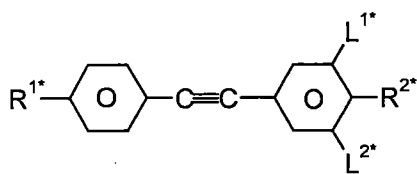
**EPCH**



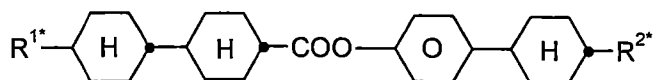
**PCH**



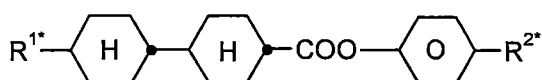
**CH**



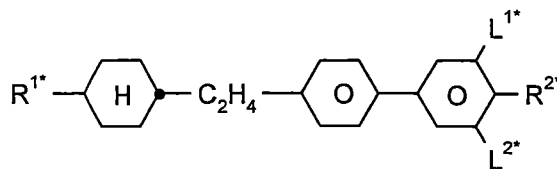
**PTP**



**CCPC**

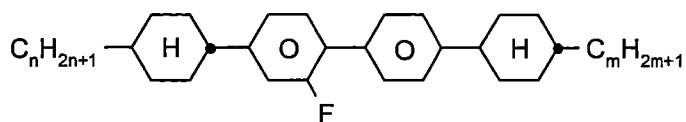


**CP**

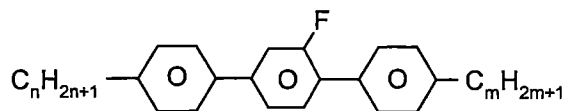


**BECH**

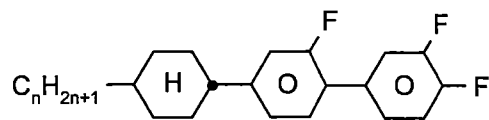
**表 B**



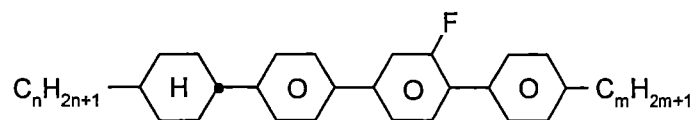
**CBC-nmF**



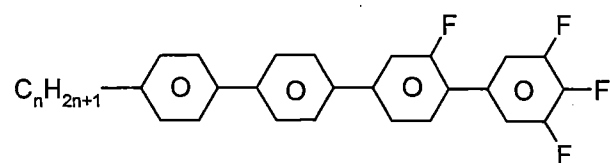
**PGP-n-m**



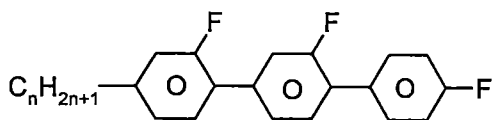
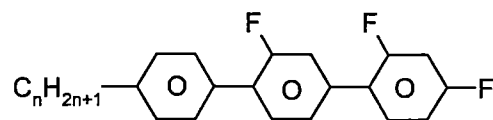
**CGG-n-F**



**CPGP-n-m**



**PPGU-n-F**

**GGP-n-F****PGIGI-n-F****【實施方式】**

以下實例說明本發明而不以任何方式進行限制。

然而，由該等物理特性熟習此項技術者明白可實現之特性及可修改之範圍。詳言之，因此對熟習此項技術者而言，充分定義可較佳達成之各種特性之組合。

在本申請案中，除非另外明確規定，否則複數形式之術語表示單數形式與複數形式，反之亦然。根據描述的本發明之實施例及變化形式之其他組合亦由隨附申請專利範圍產生。

所用縮寫：

MTB                    甲基第三丁醚

SiO<sub>2</sub>                   矽膠

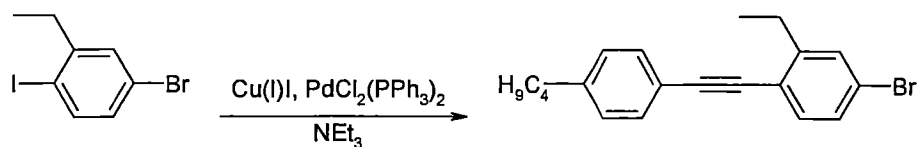
RT                     室溫(約 20°C)

**實例**

所用乙炔及酉朋酸可購得或可類似於熟習此項技術者所知之已知合成來製備。基團「C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>」表示未分支鏈正丁基。相應地同樣適用於C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>等。1,1,2-三氟三乙基矽烷基乙烯單元根據以下合成：F. Babudri等人，*Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1977-1982。

合成實例 1：

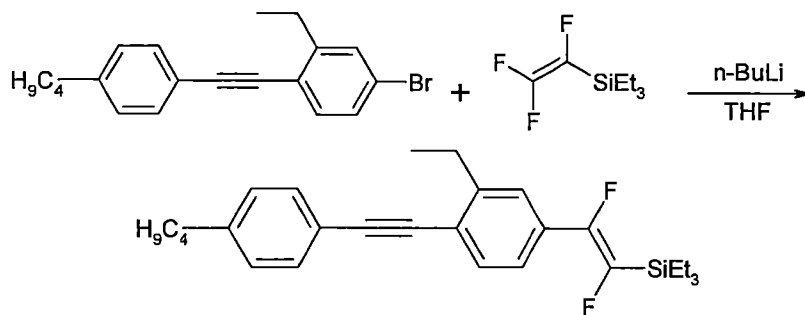
合成 1-溴-3-乙基-4-(4-正丙基苯基乙炔基)苯



最初將 8 g(25.7 mmol)1-碘-2-乙基-4-溴苯及 4.15 g(26.2 mmol)4-正丁基苯基乙炔引入 150 ml  $\text{NEt}_3$  中，添加 100 mg(0.5 mmol)碘化銅(I)及 360 mg(0.5 mmol)氯化雙(三苯基膦)鈀(II)，且在室溫下攪拌混合物 3 小時且隨後回流 1 小時。

冷卻批料，添加水及庚烷，且分離各相。用飽和氯化鈉溶液洗滌有機相，經硫酸鈉乾燥，濾出且用旋轉式蒸發器蒸發。藉由管柱層析法( $\text{SiO}_2$ 、庚烷)純化殘餘物，得到呈無色油狀之產物。

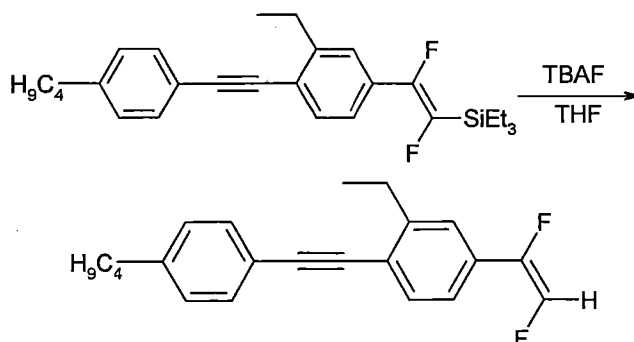
合成 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-(Z-1,2-二氟-2-三乙基矽烷基乙烯基)苯



最初將 6.25 g(17.3 mmol)1-溴-3-乙基-4-(4-正丁基苯基乙炔基)苯引入 100 ml THF 中，冷卻至  $-70^\circ\text{C}$ ，且逐滴添加 12 ml 正丁基鋰(1.6 M 己烷溶液，19.1 mmol)。1 小時之後，添加 5 g(24.5 mmol)純形式之 1,1,2-三氟三乙基矽烷基乙烯，且在室溫下溫熱批料隔夜，之後藉由添加半飽和氯化銨溶液淬滅。用 MTB 稀釋批料，且分離各相。用 MTB 萃

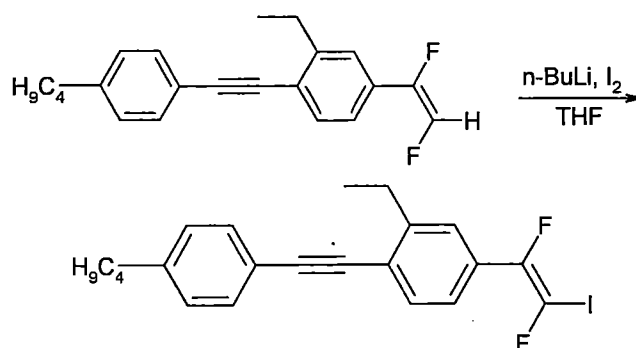
取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，濾出且用旋轉式蒸發器蒸發。藉由管柱層析法(SiO<sub>2</sub>、庚烷)純化殘餘物，得到呈無色油狀之產物。

合成 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-(E-1,2-二氟乙烯基)苯



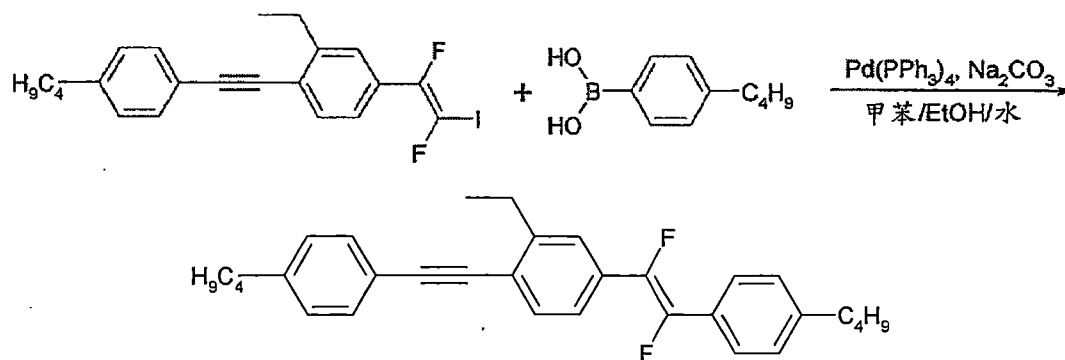
最初將獲自先前步驟之產物(11 mmol)引入 100 ml THF 中，且添加 5 ml 水及 12 ml 氟化四丁基銨溶液(1 M THF 溶液，12 mmol)。攪拌批料 1.5 小時且藉由添加碳酸氫鈉溶液及 MTB 淬滅。分離各相，用 MTB 萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，濾出且用旋轉式蒸發器蒸發。藉由管柱層析法(SiO<sub>2</sub>、庚烷)純化殘餘物，得到呈無色油狀之產物。

合成 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-(Z-1,2-二氟-2-碘-1-乙炔基)苯



最初將獲自先前步驟之產物 (8 mmol) 引入 50 ml THF 中，冷卻至  $-70^{\circ}\text{C}$ ，且逐滴添加 5.5 ml 正丁基鋰 (1.6 M 己烷溶液，8.8 mmol)。1 小時之後，添加含 2.5 g (9.9 mmol) 碘之 20 ml THF，且在  $-60^{\circ}\text{C}$  下攪拌混合物 2 小時。隨後使批料升溫至  $0^{\circ}\text{C}$  且藉由添加水淬滅。接著添加 1 g (4 mmol) 硫代硫酸鈉五水合物及 MTB，且分離各相。用 MTB 萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，濾出且用旋轉式蒸發器蒸發。藉由管柱層析法 ( $\text{SiO}_2$ 、庚烷) 純化殘餘物，得到呈無色油狀之產物。

合成 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(4-三氟甲基苯基)乙烯基]苯



最初將 3.45 mmol 碘化物及 4.21 mmol 正丁基苯基西朋酸引入 30 ml 甲苯中，且添加含 0.85 g (8.0 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  之 15 ml 水及 4 ml 乙醇，之後添加 200 mg (0.17 mmol) 肆(三苯基膦)鈰(0)。回流批料 4 小時，冷卻且分離各相。用甲苯萃取水相，且用飽和氯化鈉溶液洗滌經合併之有機相，經硫酸鈉乾燥，濾出且用旋轉式蒸發器蒸發。藉由管柱層析法 ( $\text{SiO}_2$ 、庚烷) 純化殘餘物，且藉由自異丙醇再結晶進行進

一步純化。

MS (EI):  $m/e$  (%)=456 (100,  $M^+$ ), 413 (11,  $[M - \text{丙基}]^+$ )。

$\Delta\varepsilon=+2.7$

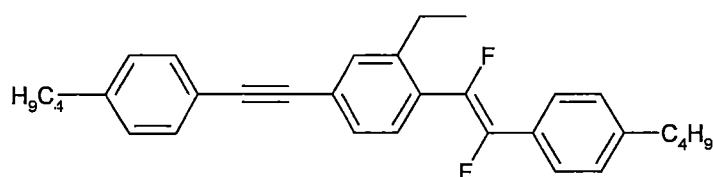
$\Delta n=0.39$

$\gamma_1=877 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 43 N 164 I

以類似方式合成以下：

2) 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-3-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正丁基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=456 (100,  $M^+$ ), 413 (11,  $[M - \text{丙基}]^+$ )。

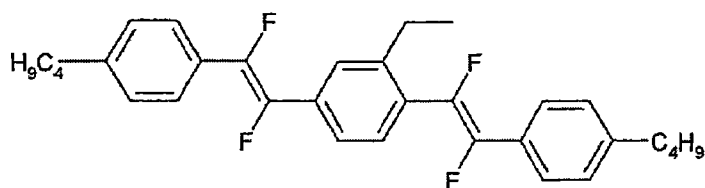
$\Delta\varepsilon=+0.8$

$\Delta n=0.31$

$\gamma_1=1578 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 45 N 94.4 I

3) 1,4-雙[(E)-1,2-二氟-2-(4-正丁基苯基)乙烯基]-2-乙基苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=494 (100,  $M^+$ )。

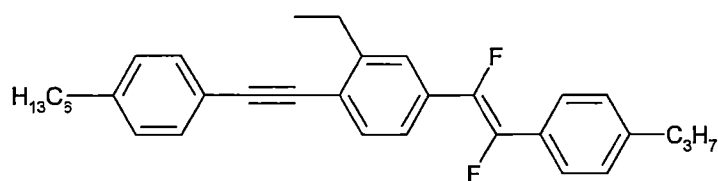
$\Delta\varepsilon=+1.1$

$\Delta n=0.30$

$$\gamma_1 = 2254 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

C -2 SmC? (-22) N 133 I

4) 1-(4-正己基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正丙基-苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%) = 470 (100,  $M^+$ ), 399 (23,  $[M - \text{戊基}]^+$ ).

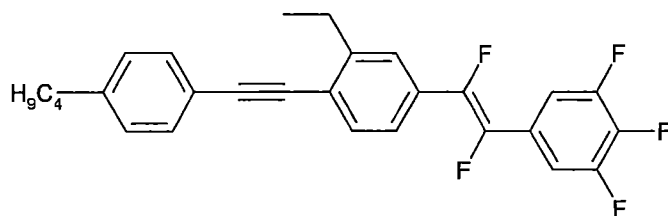
$$\Delta\varepsilon = +2.0$$

$$\Delta n = 0.40$$

$$\gamma_1 = 1377 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

C 48 N 167 I

5) 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3,4,5-三氟苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%) = 454 (100,  $M^+$ ), 439 (5,  $[M - \text{甲基}]^+$ ), 411 (42,  $[M - \text{丙基}]^+$ ), 396 (13,  $[M - \text{甲基-丙基}]^+$ ).

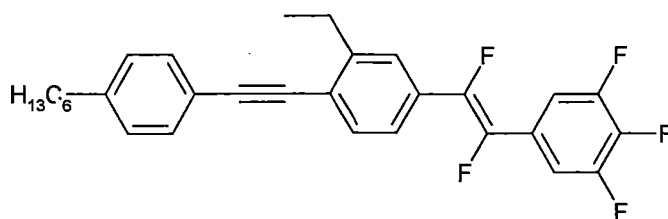
$$\Delta\varepsilon = +13.8$$

$$\Delta n = 0.35$$

$$\gamma_1 = 518 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

C 94 N 102 I

6) 1-(4-正己基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3,4,5-三氟苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=482 (100,  $M^+$ ), 467 (3,  $[M - \text{甲基}]^+$ ), 411 (43,  $[M - \text{戊基}]^+$ ), 396 (12,  $[M - \text{甲基-戊基}]^+$ )。

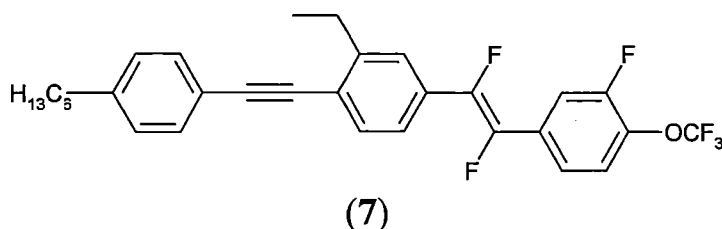
$\Delta\epsilon=+12.4$

$\Delta n=0.35$

$\gamma_i=589 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 72 N 93 I

7) 1-(4-正己基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯(7)



MS (EI):  $m/e$  (%)=530 (100,  $M^+$ ), 459 (36,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

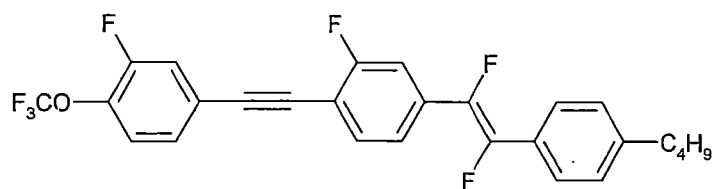
$\Delta\epsilon=+10.2$

$\Delta n=0.34$

$\gamma_i=780 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 62 N 116 I

8) 1-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基乙炔基)-2-氟-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正丁基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=492 (100,  $M^+$ ), 449 (70,  $[M - \text{丙基}]^+$ )。

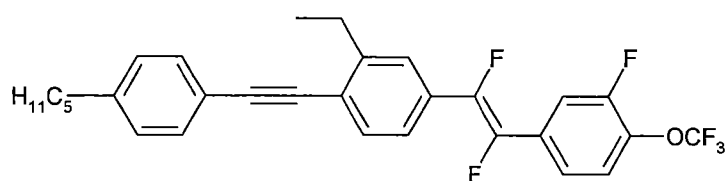
$\Delta\varepsilon=+15.4$

$\Delta n=0.40$

$\gamma_1=224 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 77 SmA 220 N 228 I

9) 1-(4-正戊基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=516 (100,  $M^+$ ), 459 (37,  $[M - \text{丁基}]^+$ )。

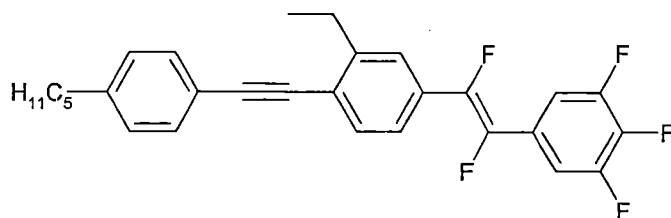
$\Delta\varepsilon=+10.7$

$\Delta n=0.35$

$\gamma_1=708 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 64 N 128 I

10) 1-(4-正戊基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3,4,5-三氟苯基)乙烯基]苯



**MS (EI):**  $m/e$  (%)=468 (100,  $M^+$ ), 411 (54,  $[M - \text{丁基}]^+$ ), 396 (14,  $[M - \text{甲基-丁基}]^+$ )。

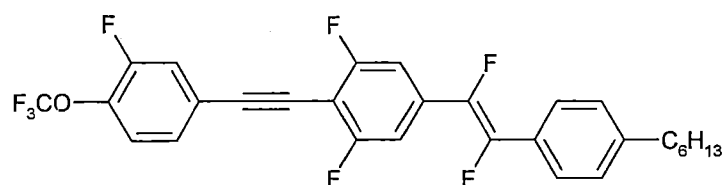
$\Delta\epsilon=+14.2$

$\Delta n=0.36$

$\gamma_1=559 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 89 N 104 I

11) 1-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基乙炔基)-2,6-二氟-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正己基苯基)乙烯基]苯



**MS (EI):**  $m/e$  (%)=538 (100,  $M^+$ ), 467 (75,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

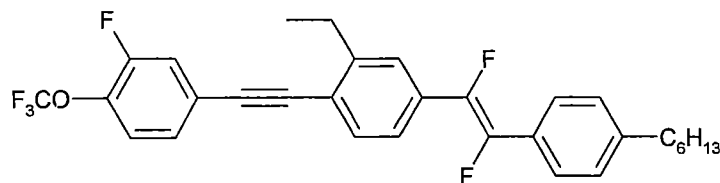
$\Delta\epsilon=+17.9$

$\Delta n=0.34$

$\gamma_1=233 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 83 SmA 206 N 209 I

12) 1-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正己基苯基)乙烯基]苯



**MS (EI):**  $m/e$  (%)=530 (100,  $M^+$ ), 459 (20,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

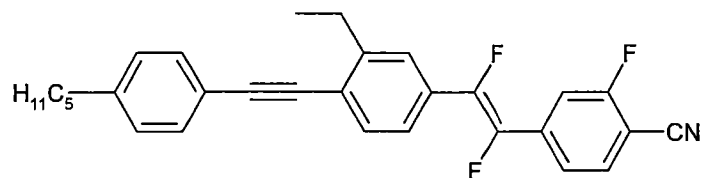
$\Delta\epsilon=+9.2$

$\Delta n=0.34$

$\gamma_1=505 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 69 N 121 I

13) 1-(4-正戊基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(3-氟-4-氰基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=457 (100,  $M^+$ ), 400 (46,  $[M - \text{丁基}]^+$ )。

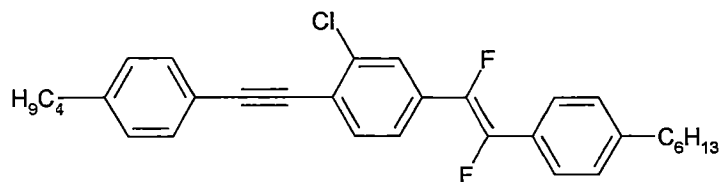
$\Delta\varepsilon=+22.3$

$\Delta n=0.48$

$\gamma_1=3278 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

C 71 N 173 I

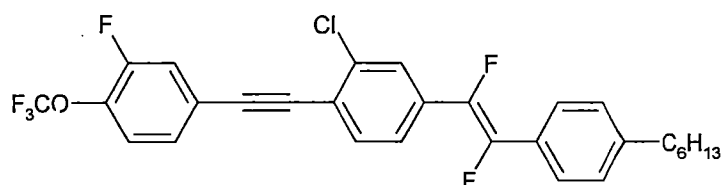
14) 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-氯-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正己基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=490 (100,  $M^+$ ), 447 (15,  $[M - \text{丙基}]^+$ ), 419 (17,  $[M - \text{戊基}]^+$ ), 376 (11,  $[M - \text{丙基} - \text{戊基}]^+$ )。

C 80 N 203 I

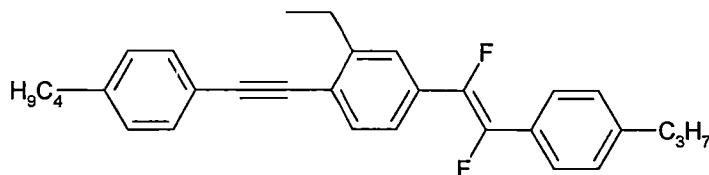
15) 1-(3-氟-4-三氟甲氧基苯基乙炔基)-2-氯-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正己基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=536 (100,  $M^+$ ), 465 (66,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

C 77 SmA 185 N 192 I

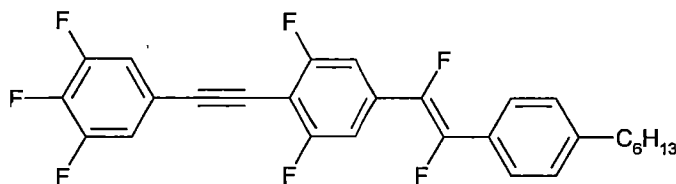
16) 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正丙基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=442 (100,  $M^+$ ), 399 (10,  $[M - \text{丙基}]^+$ )。

C 49 N 183 I

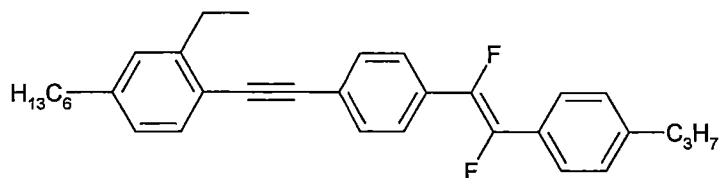
17) 1-(3,4,5-三氟苯基乙炔基)-2,6-二氟-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正己基苯基)乙烯基]苯



MS (EI):  $m/e$  (%)=490 (100,  $M^+$ ), 419 (82,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

C 128 SmA 178 N 183 I

18) 1-(2-乙基-4-正己基苯基乙炔基)-4-[E-1,2-二氟-2-(4-正丙基苯基)乙烯基]苯

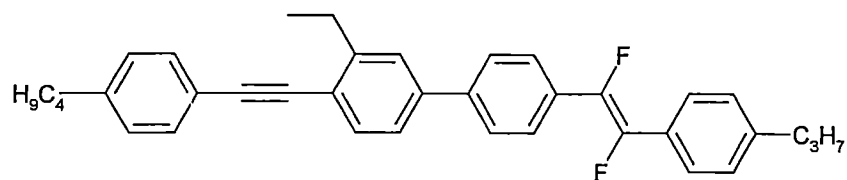


MS (EI):  $m/e$  (%)=470 (100,  $M^+$ ), 399 (25,  $[M - \text{戊基}]^+$ )。

C 34 N 165 I

19) 1-(4-正丁基苯基乙炔基)-2-乙基-4'-[E-1,2-二氟-2-(4-

## 正丙基苯基)乙烯基]聯苯



MS (EI):  $m/e$  (%) = 518 (100,  $M^+$ ), 475 (8,  $[M - \text{丙基}]^+$ ), 223 (12,  $[M - \text{丙基} - \text{乙基}]^{2+}$ ).

C 103 N 314 I

## 混合物實例 1

製備具有如下表中所示之組成及特性的液晶介質 M-1。

化合物(7)(第15號)來源於合成實例7。

組成			物理特性	
化合物			T(N, I) = 96 °C	
編號	縮寫			
1	BCH-3F.F	10.8%	$\Delta n(20^\circ\text{C}, 589.3 \text{ nm}) = 0.124$	
2	BCH-5F.F	9.00%		
3	ECCP-30CF3	4.50%		
4	ECCP-50CF3	4.50%	$\Delta \epsilon(20^\circ\text{C}, 1 \text{ kHz}) = 4.9$	
5	CBC-33F	1.80%		
6	CBC-53F	1.80%		
7	CBC-55F	1.80%	$\gamma_1(20^\circ\text{C}) = 166 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	
8	PCH-6F	7.20%		
9	PCH-7F	5.40%		
10	CCP-20CF3	7.20%		
11	CCP-30CF3	10.8%		
12	CCP-40CF3	6.30%		
13	CCP-50CF3	9.90%		
14	PCH-5F	9.00%		
15	(7)	10.0%		
$\Sigma$		100.0%		

此混合物係用於微波範圍內之應用，特別是用於「相控陣列」天線之相移器。

相比而言，由介質 M-1 之化合物第 1 至 14 號製備無組分 (7) 之介質 C-1，其中化合物第 1 至 14 號以相同相對量存在。

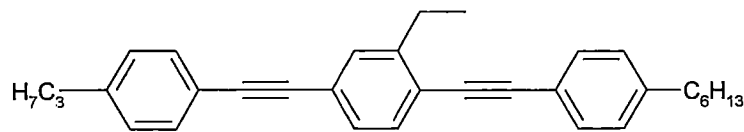
表：19 GHz(20°C)下混合物 M-1 及 C-2(比較)之特性

混合物	$\epsilon_{r,  }$	$\epsilon_{r,\perp}$	$\tau$	$\tan \delta_{\epsilon,r,  }$	$\tan \delta_{\epsilon,r,\perp}$	$\eta$
M-1	2.56	2.32	0.093	0.0045	0.0135	6.88
C-1	2.49	2.30	0.079	0.0048	0.0139	5.70

與比較混合物 C-1 相比，可調諧性  $\tau$  及材料品質  $\eta$  顯著改良。

#### 比較實例

#### 1-(4-正己基苯基乙炔基)-4-(4-正丙基苯基乙炔基)-2-乙基苯



$$\Delta\epsilon=+2$$

$$\Delta n=0.4$$

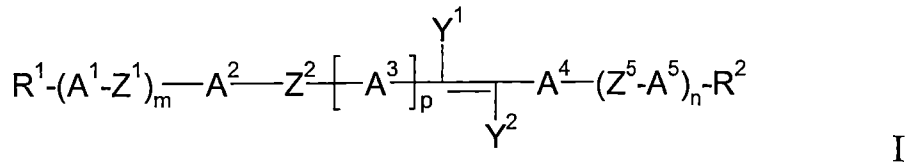
$$\gamma_1=1891 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

C 60 N 122 I

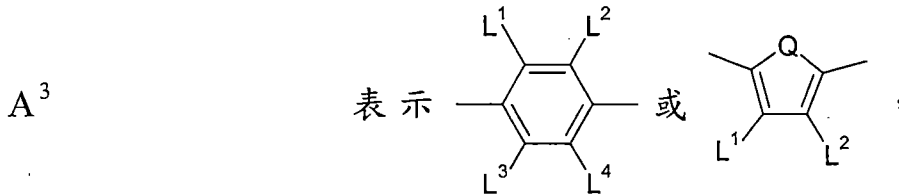
與實例 4 之比較展示本發明化合物具有更寬之液晶向列相範圍。同時，旋轉黏度  $\gamma_1$  較低。

七、申請專利範圍：

1. 一種式 I 化合物，



其中



L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup> 彼此獨立地表示基團 L 或 H，

L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup> 彼此獨立地表示基團 L 或 H，

L 獨立地表示具有 1 至 12 個 C 原子之分支鏈或未分支鏈烷基，具有 2 至 12 個 C 原子之烯基或炔基，

其中在各情況下，一或多個氫原子可彼此獨立地經 F 或 Cl 置換，且另外一或多個非末端「-CH<sub>2</sub>-」基團可彼此獨立地經 O 置換，

或表示 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基或 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烯基，

F、Cl、Br、CN、NCS、SCN 或 SF<sub>5</sub>，

Q 表示 S 或 O，

A<sup>1</sup>、A<sup>5</sup> 彼此獨立地表示

a) 1,4-伸苯基，其中一或多個 CH 基團可經 N 置換，

b) 來自基團噻吩-2,5-二基或呋喃-2,5-二基

之基團

或

c) 反-1,4-伸環己基或伸環己烯基，其中另外一或兩個不相鄰CH<sub>2</sub>基團可經-O-及/或-S-置換，且其中H可經F置換，或表示1,4-雙環[2.2.2]伸辛基、環丁烷-1,3-二基或螺[3.3]庚烷-2,6-二基，

且其中，在組a)、b)及c)中，

一或多個H原子亦可經如L所定義之基團取代，

A<sup>2</sup>、A<sup>4</sup> 彼此獨立地表示視情況經基團L取代之1,4-伸苯基環，

Z<sup>2</sup>表示 -C≡C- 或  $\begin{array}{c} \text{Y}^1 \\ | \\ \text{---C}=\text{C---} \\ | \\ \text{Y}^2 \end{array}$ ，

Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup> 彼此獨立地表示H、F、Cl、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基，其中至少一個來自Y<sup>1</sup>及Y<sup>2</sup>之基團表示F，

Z<sup>1</sup>、Z<sup>5</sup> 彼此獨立地表示單鍵、-C≡C-、-CH=CH-、-CH<sub>2</sub>O-、-(CO)O-、-CF<sub>2</sub>O-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-CH=CF-或-CF=CF-，其中不對稱橋可朝向兩側定向，

R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup> 彼此獨立地表示具有1至15個C原子之鹵化或未經取代之烷基，其中另外此等基團中之一或多個CH<sub>2</sub>基團可各彼此獨立地經-C≡C-、-CH=CH-、-CF=CF-、-CF=CH-、-CH=CF-、-(CO)-

及 -O- 置換，以使得 O 原子不會彼此直接連接，

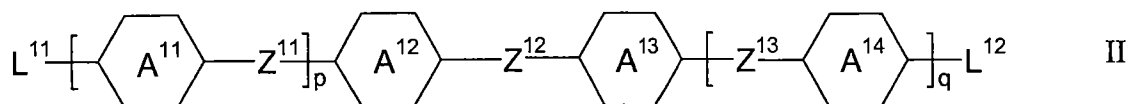
或表示 F、Cl、Br、CN、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、NCS、SCN 或 SF<sub>5</sub>，

R<sup>2</sup> 亦表示 H，

m、n 彼此獨立地表示 0、1 或 2，及

p 表示 1 或 2。

2. 如請求項 1 之化合物，其中該式 I 中之 Y<sup>1</sup> 及 Y<sup>2</sup> 表示 F。
3. 如請求項 1 或 2 之化合物，其中該等基團 A<sup>2</sup>、A<sup>3</sup> 及 A<sup>4</sup> 經總計至少一個基團 L 取代。
4. 如請求項 1 或 2 之化合物，其中在該基團 A<sup>3</sup> 中，L<sup>1</sup> 表示基團 L。
5. 如請求項 1 或 2 之化合物，其中 m+n+p 為 1 或 2。
6. 一種液晶介質，其特徵在於其包含一或多種如請求項 1 至 5 中任一項之式 I 化合物。
7. 如請求項 6 之液晶介質，其另外包含一或多種選自式 II 化合物之化合物：



其中：

L<sup>11</sup> 表示 R<sup>11</sup> 或 X<sup>11</sup>，

L<sup>12</sup> 表示 R<sup>12</sup> 或 X<sup>12</sup>，

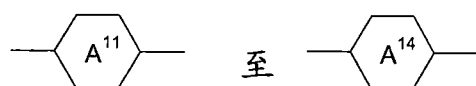
R<sup>11</sup> 及 R<sup>12</sup> 彼此獨立地表示具有 1 至 17 個 C 原子之未氟化烷基或未氟化烷氧基，或具有 2 至 15 個 C 原子

之未氟化烯基、未氟化炔基、未氟化烯氧基  
或未氟化烷氧基烷基，

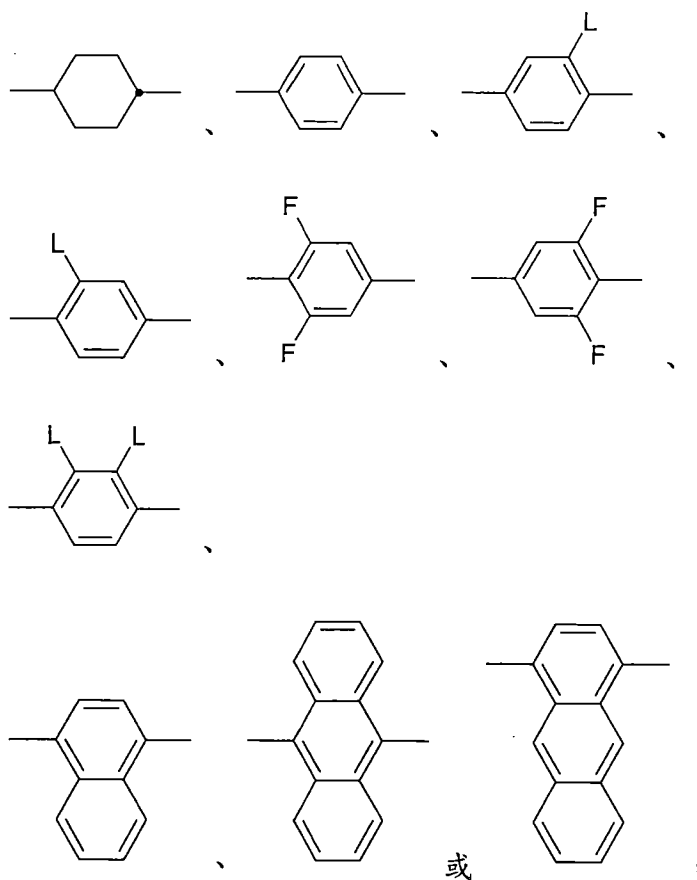
$X^{11}$  及  $X^{12}$  彼此獨立地表示 F、Cl、Br、-CN、-NCS、-SCN  
、-SF<sub>5</sub>、具有 1 至 7 個 C 原子之氟化烷基或氟化  
烷氧基或具有 2 至 7 個 C 原子之氟化烯基、氟  
化烯氧基或氟化烷氧基烷基，

p、q 獨立地表示 0 或 1，

$Z^{11}$  至  $Z^{13}$  彼此獨立地表示反 -CH=CH-、反 -CF=CF-、  
-C≡C- 或單鍵，及



彼此獨立地表示



其中L獨立地表示具有1至12個C原子之分支鏈或未分支鏈烷基、烯基或炔基，其中一或多個「-CH<sub>2</sub>-」基團亦可彼此獨立地經O置換，或表示C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烷基、C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>環烯基、氟化烷基或烯基、氟化烷氧基或烯氧基，F、Cl、Br、CN、NCS、SCN或SF<sub>5</sub>。

8. 如請求項6或7之液晶介質，其中該介質中該等式I化合物之濃度在總計5%至95%之範圍內。
9. 一種如請求項1至5中任一項之式I化合物之用途，其係用於液晶介質中。
10. 一種如請求項1至5中任一項之式I化合物之用途，其係用於高頻技術之構件中。
11. 一種製備如請求項6至8中任一項之液晶介質的方法，其特徵在於將一或多種式I化合物與一或多種其他化合物且視情況與一或多種添加劑混合。
12. 一種用於高頻技術之構件，其特徵在於其包含如請求項6至8中任一項之液晶介質。
13. 如請求項12之構件，其為一或多個在功能上連接之相移器。
14. 一種如請求項6至8中任一項之液晶介質之用途，其係用於高頻技術之構件中。
15. 一種「相控陣列」天線，其特徵在於其包含一或多個如請求項12或13之構件。