

## (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  
28. April 2011 (28.04.2011)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2011/047781 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 15/58 (2006.01) C09K 19/18 (2006.01)  
C07C 15/60 (2006.01)

(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, RO, RS, RU, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/006014

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Oktober 2010 (01.10.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 050 632.2 24. Oktober 2009 (24.10.2009) 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): JASPER, Christian [DE/DE]; Kiesstrasse 57, 64283 Darmstadt (DE). MON-  
TENEGRO, Elvira [ES/DE]; Horazweg 5, 69469 Weinheim (DE). PAULUTH, Detlef [DE/DE]; Koenigsberger Strasse 17, 64372 Ober-Ramstadt (DE). REIFFEN-  
RATH, Volker [DE/DE]; Jahnstrasse 8, 64380 Roßdorf (DE). MANABE, Atsutaka [JP/DE]; Im Freiacker 14, 64625 Bensheim (DE).

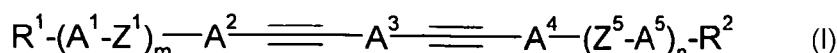
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, 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 FOR A LIQUID CRYSTAL MEDIUM AND USE FOR HIGH-FREQUENCY COMPONENTS

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

(57) Abstract: The present invention relates to compounds of the formula (I), where one or more of the groups  $A^{1-5}$  denote a 1,4-naphthylene group or a 1,4-anthracenylene group and the other parameters are defined as in claim 1. The invention further relates to liquid crystal media that contain the title compounds, and to components containing said media for high-frequency technology, in particular phase shifters and microwave array antennas.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verbindungen der Formel (I) wobei einer oder mehrere der Reste  $A^{1-5}$  einen 1,4-Naphthyl- oder einen 1,4-Anthracenylrest bedeuten und die übrigen Parameter wie im Anspruch 1 definiert sind. Die Erfindung beinhaltet außerdem flüssigkristalline Medien welche die Titelverbindungen enthalten, diese Medien enthaltende Bauteile für die Hochfrequenztechnik, insbesondere Phasenschieber und Mikrowellenarrayantennen.

## Verbindungen für ein flüssigkristallines Medium und Verwendung für Hochfrequenzbauteile

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue chemische Verbindungen mit zwei oder mehr C-C-Dreifachbindungen und mindestens einem 1,4-Naphthylenrest oder einem 1,4-Anthracenylrest, damit zusammengestellte flüssigkristalline Medien und diese Medien enthaltende Hochfrequenzbauteile, insbesondere Antennen, speziell für den

10 Gigahertzbereich. Die flüssigkristallinen Medien dienen beispielsweise zur Phasenschiebung von Mikrowellen für abstimmbare „phased-array“ Antennen oder für abstimmbare Zellen von Mikrowellenantennen basierend auf "reflectarrays".

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

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

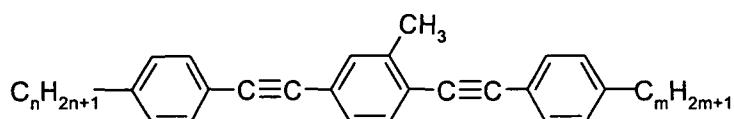
25 Eine technisch wertvolle Anwendung der flüssigkristallinen Medien in der Hochfrequenztechnik beruht auf ihrer Eigenschaft, dass sie sich durch eine variable Spannung in ihren dielektrischen Eigenschaften steuern lassen, besonders für den Gigahertzbereich. Somit lassen sich abstimmbare Antennen konstruieren, 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 pages, 2009. doi:10.1155/2009/876989).

30

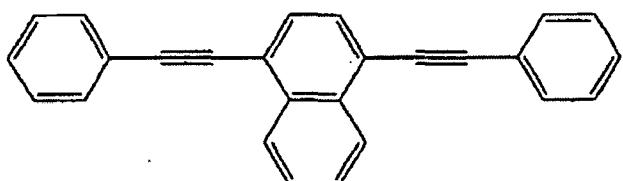
35

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 35GHz“, 34<sup>th</sup> European Microwave Conference – Amsterdam, S. 5 545-548 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, sind dem Fachmann bekannt. Z.B. offenbart Wu, S.-T., Hsu, C.-S., Shyu, K.-F., Appl. Phys. Lett., **74** (3), (1999), 344-346 verschiedene flüssigkristalline Bistolanverbindungen mit einer lateralen Methylgruppe der 15 Formel



20 Eine Verbindung der Formel



25 oder abgeleitete Derivate sind beschrieben als Bestandteile von organischen Dünnschicht-Transistoren (EP 2 073 290 A1), als photosensibilisierende Farbstoffe zur Steuerung eines „photoacid 30 generating systems“ (WO 2008/021208 A2) und als Bestandteile von Datenaufzeichnungsmedien (JP 2004-082439 A). Flüssigkristalline Eigenschaften und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Medien sind bisher nicht beschrieben.

DE 10 2004 029 429 A beschreibt die Anwendung von herkömmlichen Flüssigkristallmedien in der Mikrowellentechnik, unter anderem in Phasenschiebern. Dort werden bereits flüssigkristalline Medien 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 10 unzureichenden Phasenverschiebungen bzw. zu geringer Materialgüte.

10

Für die Anwendung in der Hochfrequenztechnik werden flüssigkristalline Medien mit besonderen, bislang eher ungewöhnlichen, ungebräuchlichen 15 Eigenschaften, bzw. Kombinationen von Eigenschaften benötigt.

15

Somit sind neue Komponenten für flüssigkristalline Medien mit verbesserten Eigenschaften erforderlich. Insbesondere müssen der 20 Verlust im Mikrowellenbereich verringert und die Materialgüte ( $\eta$ ) verbessert werden.

20

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

25

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

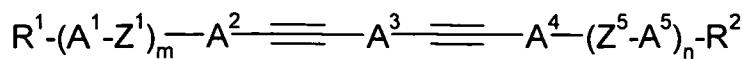
30

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass mit den erfindungsgemäßen Verbindungen flüssigkristalline Medien mit einem geeigneten, nematischen Phasenbereich und hohem  $\Delta n$  verwirklicht werden können, welche die Nachteile der Materialien des Standes der 35

Technik nicht oder zumindest nur in erheblich geringerem Maße aufweisen.

Die Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I,

5



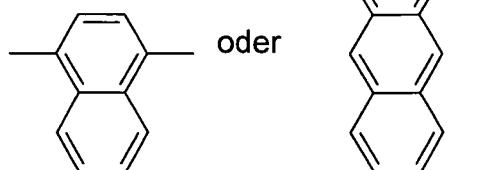
10

worin

$A^{1-5}$  unabhängig voneinander

a) einen Rest der Formeln

15



20

b) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere, bevorzugt ein bis zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

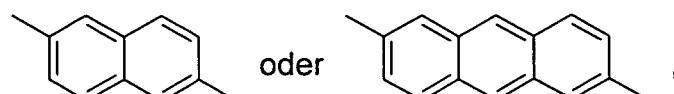
c) trans-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,

25

oder

d) einen Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Cyclobut-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,

30



35

und worin in den Gruppen a), b), c) und d)

auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxy oder eine ein- oder mehrfach fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl- oder Alkoxygruppe ersetzt sein können,

und wobei

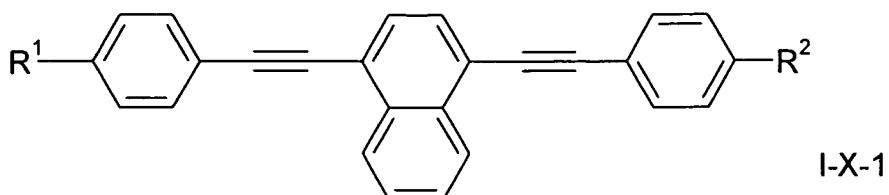
5 mindestens ein Rest aus A<sup>1</sup> bis A<sup>5</sup>, bevorzugt aus A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup>, einen Rest nach a) darstellt,

10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -(CO)O-, -O(CO)-, -(CO)-, -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass O- oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, F, Cl, Br, CN, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCN, NCS oder SF<sub>5</sub> bedeutet,

15

20 Z<sup>1</sup>, Z<sup>5</sup> unabhängig voneinander, eine Einfachbindung, -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- oder -CF=CF-, wobei asymmetrische Brücken nach beiden Seiten orientiert sein können, und

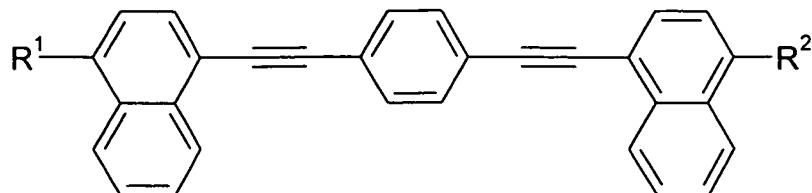
25 m, n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I-X-1,



worin

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils gleichzeitig CH<sub>3</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, CF<sub>3</sub>, F oder OCH<sub>3</sub> sind, oder R<sup>1</sup> ein tert-Butyl und R<sup>2</sup> ein -CN bedeuten,

und die Verbindung der Formel I-X-2



worin

10 R¹ und R² gleichzeitig n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bedeuten,

ausgeschlossen sind.

Die Verbindungen der Formel I-X-1 sind in der Druckschrift EP 2073290

A1, WO 2008/021208 oder JP 2004-82439 A, die der Formel I-X-2 in der

15 JP 2004-82439 A offenbart.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen einen hohen Klärpunkt,

20 eine außerordentlich hohe optische Anisotropie ( $\Delta n$ ), sowie eine

vorteilhafte hohe Rotationsviskosität. Sie 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.

25

Bevorzugt stellen einer oder zwei der Rest aus A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> einen  
optional substituierten Rest nach Definition a) der Reste dar, besonders  
bevorzugt einer. Besonders bevorzugt ist mindestens der Rest A<sup>3</sup> ein Rest  
30 nach Definition a). Unter den Resten aus der Gruppe a) ist besonders  
bevorzugt der 1,4-Naphthylenrest.

Der Zähler m ist bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0. Der Zähler n

35 ist bevorzugt 0 oder 1, besonders bevorzugt 0. Die Summe aus m und n ist  
bevorzugt 0 oder 1.

5

Die Ringgruppen A<sup>1</sup> und A<sup>5</sup> sind bevorzugt ein 1,4-Phenylen, worin auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, Alkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), Methoxy oder eine ein- oder mehrfach fluorierte Methyl- oder Methoxygruppe ersetzt sein können.

10

Die Brückengruppen Z<sup>1</sup> und Z<sup>5</sup> sind bevorzugt eine Einfachbindung, -C≡C- oder -CH=CH-, besonders bevorzugt eine Einfachbindung.

15

20

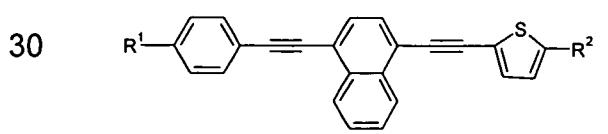
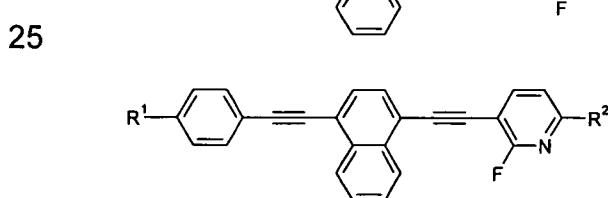
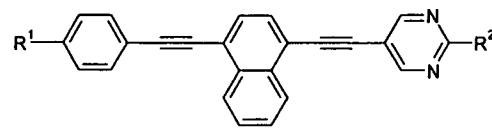
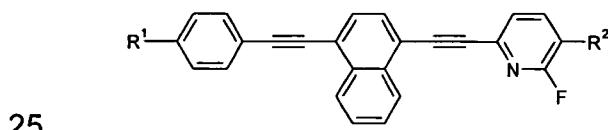
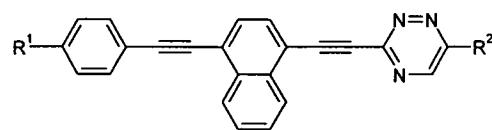
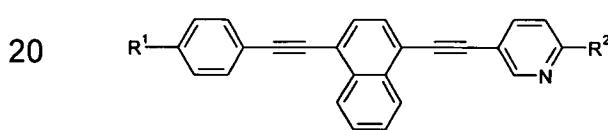
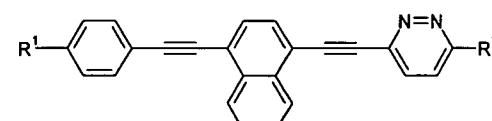
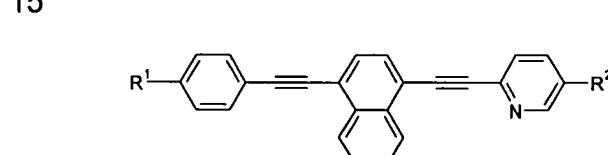
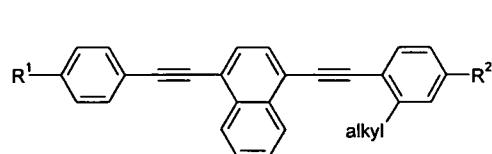
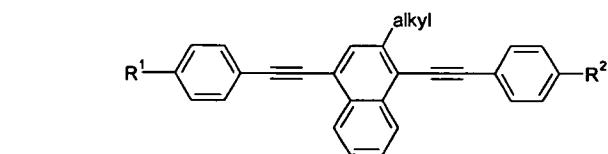
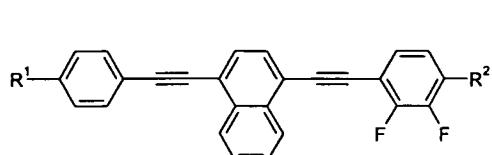
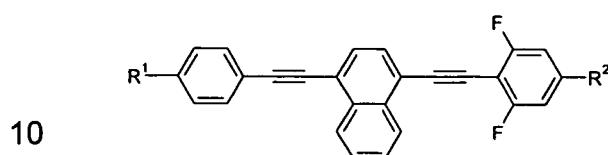
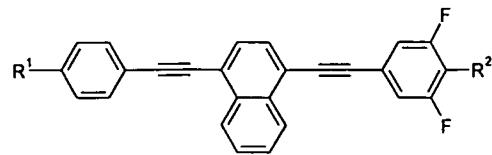
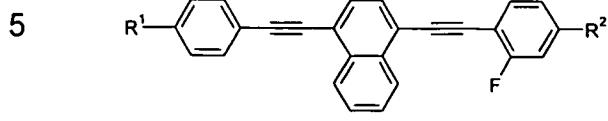
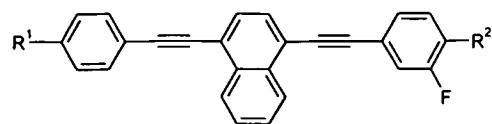
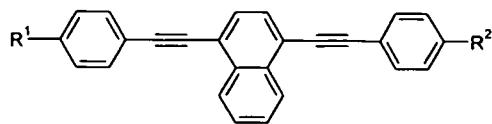
25

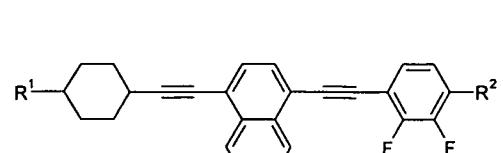
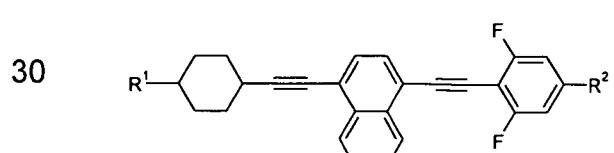
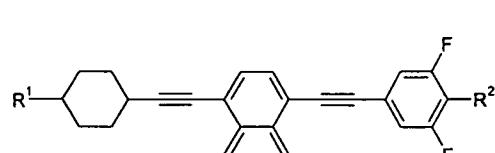
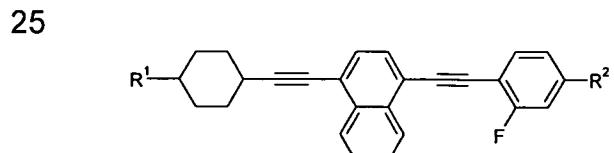
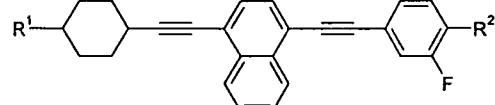
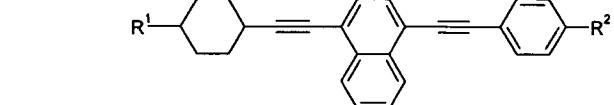
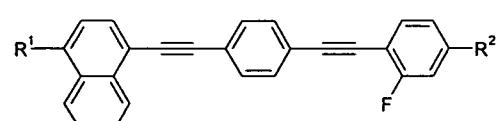
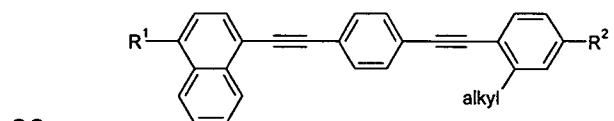
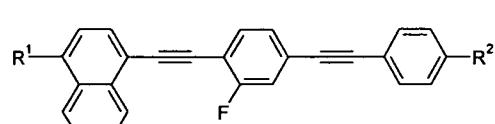
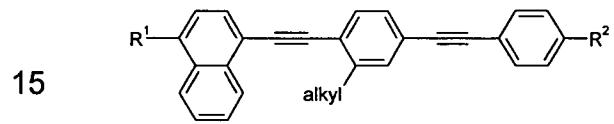
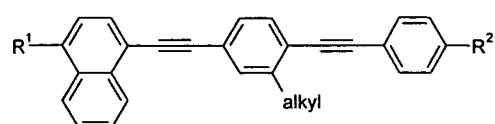
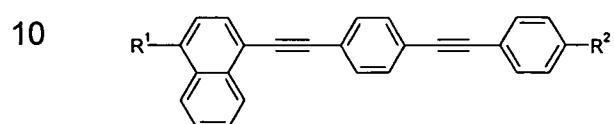
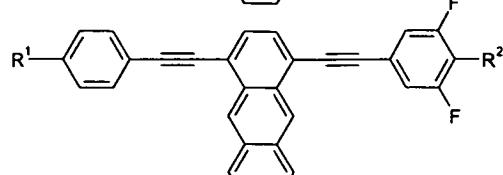
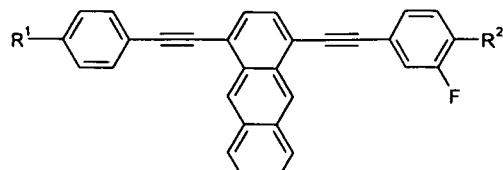
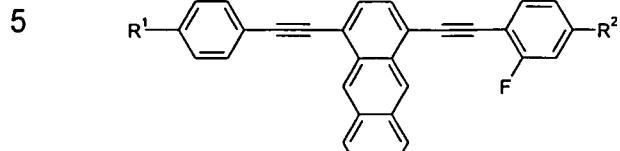
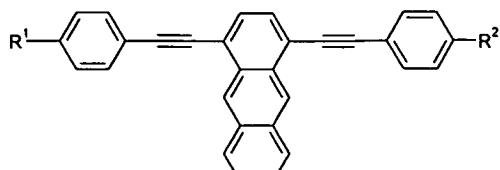
Einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup>, bevorzugt R<sup>1</sup>, bedeutet bevorzugt einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -(CO)O-, -O(CO)-, -(CO)- oder -O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind. Besonders bevorzugt bedeutet R<sup>2</sup> einen Alkylrest mit 2 bis 5 C-Atomen, wobei in diesem Rest auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -(CO)O-, -O(CO)- oder -(CO)- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, F, Cl, Br, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCN, NCS oder SF<sub>5</sub>. Vorzugsweise nimmt keiner oder nur einer der Reste R<sup>1/2</sup> eine Bedeutung ausgewählt aus F, Cl, Br, CN, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCN, NCS oder SF<sub>5</sub> an.

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

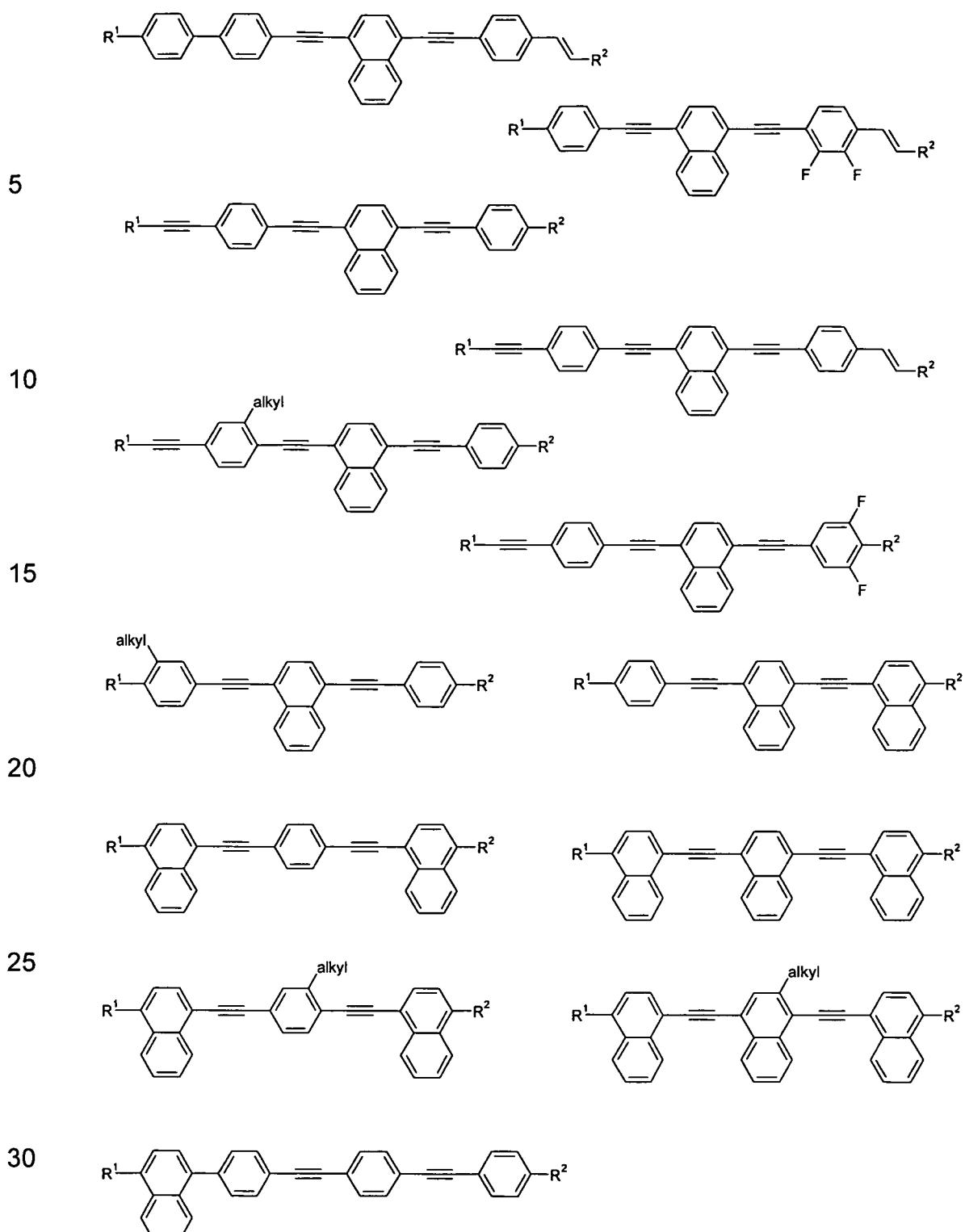
30

35





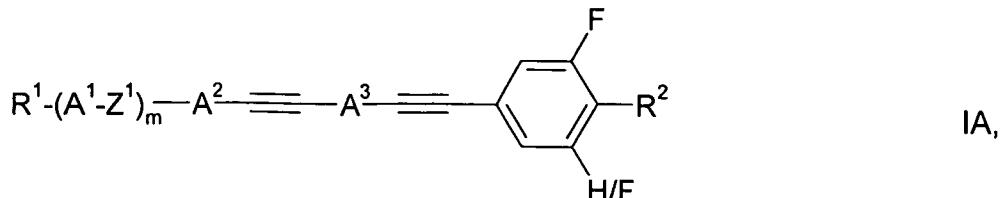
35



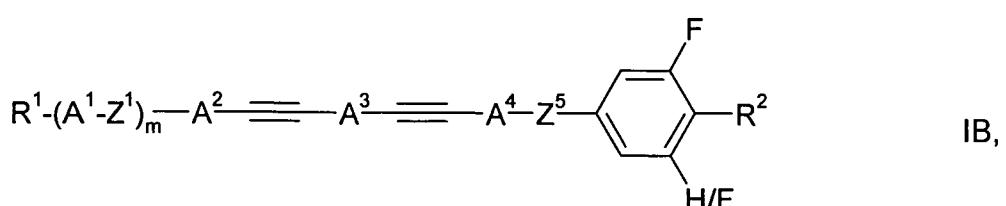
worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind und "alkyl" eine Alkylgruppe mit 1-10 C-Atomen bedeutet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besitzen die erfindungsgemäßen Verbindungen eine deutlich positive dielektrische Anisotropie ( $\Delta\epsilon$ ). Entsprechende Verbindungen haben bevorzugt eine Struktur gemäß Formel IA oder IB:

5



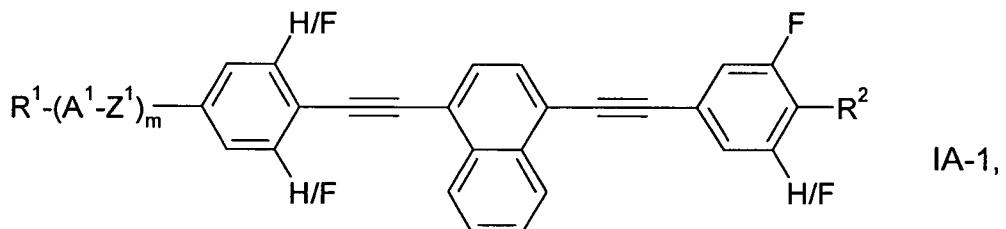
10



15

und insbesondere der Formel IA-1:

20



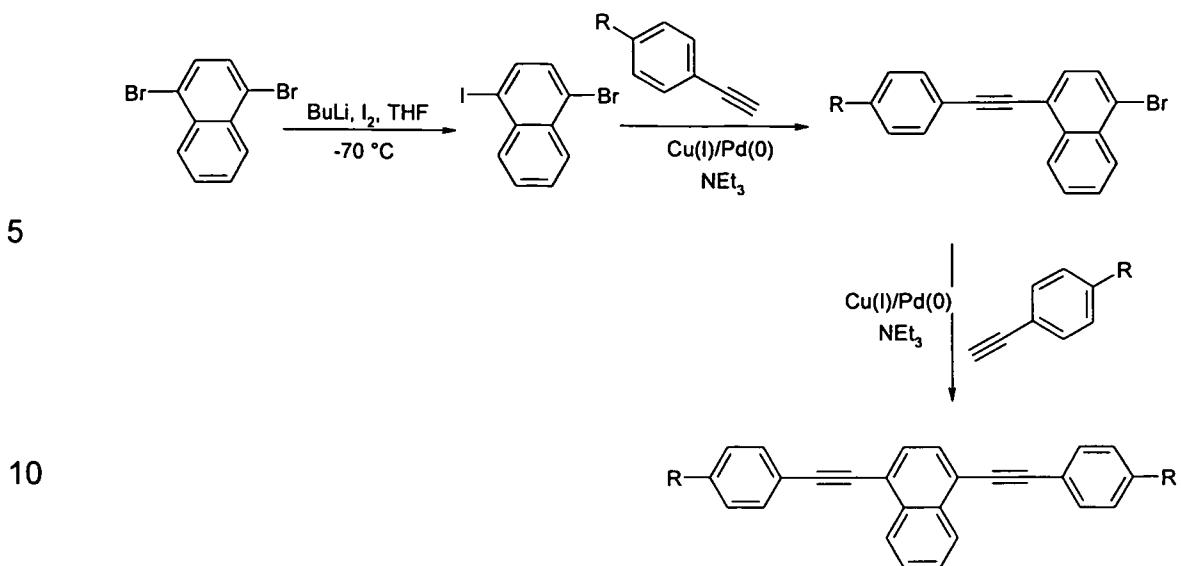
25

worin jeweils  $R^1$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$ ,  $A^4$ ,  $Z^1$ ,  $Z^5$  und  $m$  wie oben für Formel I definiert sind und  $R^2$  F, Cl, Br, CN,  $CF_3$ ,  $OCF_3$ , SCN, NCS oder  $SF_5$  bedeutet.

30

Die Verbindungen der Formel I können vorteilhaft wie an der folgenden beispielhaften Synthese ersichtlich hergestellt werden (Schema 1):

35

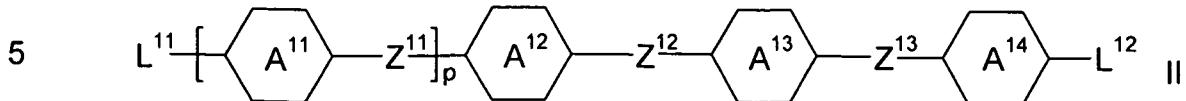


**Schema 1.** Beispielhafte Synthese der Verbindungen der Formel I (asymmetrisch); R entsprechend  $R^{1/2}$  definiert.

1,4-Dibromnaphthalin wird einer Halogen-Metall-Austauschreaktion unterzogen und in 1-Iod-4-Bromnaphthalin überführt. Dieses wird in einer Sonogashira-Kupplung selektiv zunächst in die einfach funktionalisierte Acetylen-verbrückte Verbindung überführt, gefolgt von einer zweiten Sonogashira-Reaktion, wobei die Zielverbindungen der Formel (1) mit zwei Acetylenbrücken erhalten werden. Sind die beiden Gruppen R gleich, so kann anstelle der Iodierung unmittelbar mit zwei Äquivalenten der Acetylenverbindung gekuppelt werden. Im Falle der Anthracenderivate werden entsprechende Halogenderivate als Ausgangsmaterial verwendet.

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. Die Verbindungen der Formel I-X-1 und I-X-2 sind in den flüssigkristallinen Medien mit umfasst. Bevorzugte Medien umfassen die bevorzugten Verbindungen der Formel I.

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



worin

- 10  $L^{11}$   $R^{11}$  oder  $X^{11}$ ,
- 15  $L^{12}$   $R^{12}$  oder  $X^{12}$ ,
- 20  $R^{11}$  und  $R^{12}$  unabhängig voneinander unfluoriertes Alkyl oder unfluoriertes Alkoxy mit 1 bis 17, bevorzugt mit 3 bis 10, C-Atomen oder unfluoriertes Alkenyl, unfluoriertes Alkenyloxy, unfluoriertes Alkinyl oder unfluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 15, bevorzugt 3 bis 10, C-Atomen, vorzugsweise Alkyl oder unfluoriertes Alkenyl bedeuten,
- 25  $X^{11}$  und  $X^{12}$  unabhängig voneinander F, Cl, Br, -CN, -NCS, -SCN, -SF<sub>5</sub>, 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, und
- 30  $p$  0 oder 1
- 35  $Z^{11}$  bis  $Z^{13}$  unabhängig voneinander *trans*- -CH=CH-, *trans*- -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten, und



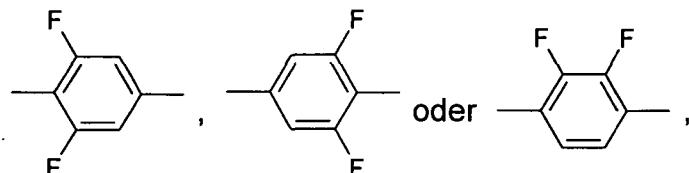
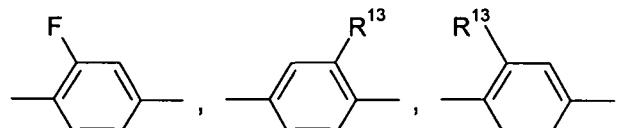
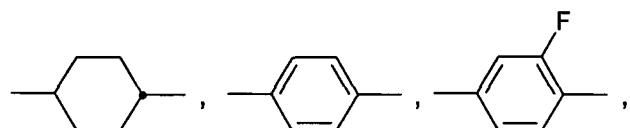
a) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere, bevorzugt ein bis zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

5 b) trans-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,

und worin in den Gruppen a) und b)

10 auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxy, eine ein- oder mehrfach fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl- oder Alkoxygruppe oder eine C<sub>3-6</sub> Cycloalkylgruppe ersetzt sein können,

15 bevorzugt unabhängig voneinander



30 bedeuten.

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.

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 Bevorzugt enthalten die flüssigkristallinen Medien gemäß der vorliegenden Erfindung 10 % oder weniger, bevorzugt 5 % oder weniger, besonders bevorzugt 2 % oder weniger, ganz besonders bevorzugt 1 % oder weniger, und insbesondere überhaupt keine Verbindung mit nur zwei oder weniger fünf- und/oder sechsgliedrigen Ringen.

10 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.

15 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.

20 "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.

25 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.

30 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.

5 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.

10 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.

15 Die flüssigkristallinen Medien können darüber hinaus weitere Zusätze wie Stabilisatoren, chirale Dotierstoffe und Nanopartikel enthalten. Die einzelnen, zugesetzten Verbindungen werden in Konzentrationen von 0,01 bis 6 %, vorzugsweise von 0,1 bis 3 %, eingesetzt. Dabei werden jedoch die Konzentrationsangaben der übrigen Bestandteile der Flüssigkristallmischungen, also der flüssigkristallinen oder mesogenen Verbindungen, ohne Berücksichtigung der Konzentration dieser Zusatzstoffe angegeben.

20 20 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.

30 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, wie in Anspruch 5 angegeben, mit einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II, wie oben angegeben und optional mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen und optional mit einem oder mehreren Additiven gemischt wird.

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  $\Delta\epsilon < -1,5$ .  $\Delta\epsilon$  wird bei einer Frequenz von 1 kHz und 20°C bestimmt. 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  $\epsilon_{Drchschn.} (\epsilon_{||} + 2 \epsilon_{\perp}) / 3$  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 5 sämtlich die Grenzwerte ein, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist.

Die unterschiedlichen für verschiedene Bereiche von Eigenschaften 10 angegebenen oberen und unteren Grenzwerte ergeben in Kombination miteinander zusätzliche bevorzugte Bereiche.

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 Gesamtmasse, alle Temperaturen und alle Temperaturunterschiede sind 15 in Grad Celsius bzw. Differenzgrad angegeben. Alle für Flüssigkristalle typischen physikalischen Eigenschaften werden nach „Merck Liquid Crystals, Physical Properties of Liquid Crystals“, Stand Nov. 1997, Merck KGaA, Deutschland, bestimmt und sind für eine Temperatur von 20°C

20 aufgeführt, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben. Die optische Anisotropie ( $\Delta n$ ) wird bei einer Wellenlänge von 589,3 nm bestimmt. Die dielektrische Anisotropie ( $\Delta \epsilon$ ) wird bei einer Frequenz von 1 kHz bestimmt. Die Schwellenspannungen sowie alle anderen elektrooptischen

Eigenschaften werden mit bei Merck KGaA, Deutschland, hergestellten

25 Testzellen bestimmt. Die Testzellen für die Bestimmung von  $\Delta \epsilon$  besitzen eine Schichtdicke von circa 20  $\mu\text{m}$ . Bei der Elektrode handelt es sich um eine kreisförmige ITO-Elektrode mit einer Fläche von  $1,13 \text{ cm}^2$  und einem Schutzring. Die Ausrichtungsschichten sind SE-1211 von Nissan

Chemicals, Japan, für homeotrope Ausrichtung ( $\epsilon_{||}$ ) und Polyimid AL-1054 30 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 35 Spannung von  $0,3 \text{ V}_{\text{rms}}$ . 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-Spannung“ ( $V_{50}$ ) und Sättigungsspannung ( $V_{90}$ ) werden für 10 %, 50 % bzw. 90 % relativen Kontrast bestimmt.

5 Die flüssigkristallinen Medien werden bezüglich ihrer Eigenschaften im Frequenzbereich der Mikrowellen untersucht wie in 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 35GHz“, 34<sup>th</sup> European Microwave Conference – Amsterdam, S. 545-548  
10 beschreiben.

Vergleiche hierzu auch A. Gaebler, F. Gölden, S. Müller, A. Penirschke und R. Jakoby „Direct Simulation of Material Permittivities ...“, 12MTC 2009 – International Instrumentation and Measurement Technology Conference, 15 Singapur, 2009 (IEEE), S. 463-467 und DE 10 2004 029 429 A, in der ebenfalls detailliert ein Meßverfahren beschrieben wird.

Der Flüssigkristall wird beispielsweise 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 20 das Ergebnis des Ausgangssignals mit einem kommerziellen Netzwerkanalysator („vector network analyzer“) aufgenommen. Für andere Frequenzen (z.B. 19 GHz) werden die Abmessungen der Kavität 25 entsprechend angepasst.

30 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 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“, 35

34<sup>th</sup> 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.

10

Die dielektrische Anisotropie im  $\mu$ -Wellenbereich ist definiert als  $\Delta\epsilon_r \equiv (\epsilon_{r,||} - \epsilon_{r,\perp})$ .

15

Die Modulierbarkeit bzw. Steuerbarkeit („tunability“,  $\tau$ ) ist definiert als  $\tau \equiv (\Delta\epsilon_r / \epsilon_{r,||})$ .

Die Materialgüte ( $\eta$ ) ist definiert als

$$\eta \equiv (\tau / \tan \delta_{\epsilon_{r,Max.}}),$$

20

mit dem maximalen dielektrischen Verlustfaktor  $\tan \delta_{\epsilon_{r,Max.}}$ :

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

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

25

Die Materialgüte ( $\eta$ ) 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.

30

Die bevorzugten Flüssigkristallmaterialien haben in den entsprechenden Bauteilen Phasenschiebergüten 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.

35

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

- 5 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
- 10 10 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 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.
- 15 15
- 20 20 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.
- 25 25 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.
- 30 30 Das  $\Delta n$  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 0,35 oder mehr bis 0,80 oder weniger.
- 35 35

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

5 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, besonders bevorzugt 0,25 oder mehr und ganz besonders bevorzugt 0,30  
10 oder mehr. Außerdem beträgt die Doppelbrechung bevorzugt 0,80 oder weniger.

15 In einigen Ausführungsformen können jedoch auch Flüssigkristalle mit einem negativen Wert der dielektrischen Anisotropie vorteilhaft verwendet werden.

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

25 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 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 ein phasengesteuerte Gruppenantenne 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 abstimmbare Sende- oder Empfangsantenne für Hochfrequenzen (z. B.

30

35

Gigahertzbereich) dienen kann. Erfindungsgemäße 'phased array'-Antennen besitzen einen sehr breiten nutzbaren Empfangskegel.

Bevorzugte Anwendungen sind Radarinstallationen und

5 Datenübertragungsgeräte auf bemannten oder unbemannten Fahrzeugen aus dem Bereich Automobil, Schifffahrt, Flugzeuge, Raumfahrt und Satellitentechnik.

Zur Herstellung geeigneter Bauelemente, insbesondere Phasenschieber,

10 wird typischerweise ein erfindungsgemäßes flüssigkristallines Medium in rechteckige Kavitäten von weniger als 1 mm Querschnitt und mehreren Zentimetern Länge eingebracht. Die Kavitäten besitzen entlang zweier langer Seiten angebrachte, gegenüberliegende Elektroden. Solche Anordnungen sind dem Fachmann vertraut. Durch Anlegen einer variablen  
15 Spannung können im späteren Betrieb die dielektrischen Eigenschaften des flüssigkristallinen Mediums abgestimmt werden, um verschiedene Frequenzen oder Richtungen einer Antenne einzustellen.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige und verzweigte

20 Alkylgruppen mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl und Heptyl. Gruppen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen sind im Allgemeinen bevorzugt.

25 Der Ausdruck "Alkenyl" umfasst vorzugsweise geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere die geradkettigen Gruppen. Besonders bevorzugte Alkenylgruppen sind C<sub>2</sub> bis C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub> bis C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl, C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub>-4-Alkenyl, C<sub>6</sub> bis C<sub>7</sub>-5-Alkenyl und C<sub>7</sub>-6-Alkenyl, insbesondere C<sub>2</sub> bis C<sub>7</sub>-1E-Alkenyl, C<sub>4</sub> bis C<sub>7</sub>-3E-Alkenyl und C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub>-4-Alkenyl. Beispiele weiterer bevorzugter  
30 Alkenylgruppen sind Vinyl, 1E-Propenyl, 1E-Butenyl, 1E-Pentenyl, 1E-Hexenyl, 1E-Heptenyl, 3-Butenyl, 3E-Pentenyl, 3E-Hexenyl, 3E-Heptenyl, 4-Pentenyl, 4Z-Hexenyl, 4E-Hexenyl, 4Z-Heptenyl, 5-Hexenyl, 6-Heptenyl und dergleichen. Gruppen mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen sind im  
35 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-Hexaoxy, n-Heptoxy, n-Octoxy, n-Nonoxy, n-Decoxy.

Der Ausdruck „Oxaalkyl“ bzw. "Alkoxyalkyl" umfasst vorzugsweise geradkettige Reste der Formel  $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2)_m$ , worin n und m jeweils unabhängig voneinander 1 bis 10 bedeuten. Vorzugsweise ist n 1 und m 1 bis 6.

Der Ausdruck "fluorierter Alkylrest" umfasst vorzugsweise ein- oder mehrfach fluorierte Reste. Perfluorierte Reste sind eingeschlossen. Besonders bevorzugt sind  $CF_3$ ,  $CH_2CF_3$ ,  $CH_2CHF_2$ ,  $CHF_2$ ,  $CH_2F$ ,  $CHFCF_3$  und  $CF_2CHFCF_3$ .

In der vorliegenden Anmeldung bedeutet Hochfrequenztechnik Anwendungen mit Frequenzen im Bereich von 1 MHz bis 1 THz, bevorzugt von 1 GHz bis 500GHz, stärker bevorzugt 2 GHz bis 300 GHz, insbesondere bevorzugt von 5 bis 150 GHz.

Die Flüssigkristallmedien gemäß der vorliegenden Erfindung können weitere Zusatzstoffe und chirale Dotierstoffe in den üblichen Konzentrationen beinhalten. Die Gesamtkonzentration dieser weiteren Bestandteile liegt im Bereich von 0 % bis 10 %, vorzugsweise 0,1 % bis 6 %, bezogen auf die Gesamtmischung. Die Konzentrationen der einzelnen verwendeten Verbindungen liegen vorzugsweise jeweils im Bereich von 0,1 % bis 3 %. Die Konzentration dieser und ähnlicher Zusatzstoffe wird bei der Angabe der Werte und Konzentrationsbereiche der Flüssigkristallkomponenten und Flüssigkristallverbindungen der Flüssigkristallmedien in dieser Anmeldung nicht berücksichtigt.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmedien bestehen aus mehreren Verbindungen, vorzugsweise aus 3 bis 30, stärker bevorzugt aus 4 bis 20 und ganz bevorzugt aus 4 bis 16 Verbindungen. Diese Verbindungen werden auf herkömmliche Weise gemischt. In der Regel wird die ge-

wünschte Menge der in der geringeren Menge verwendeten Verbindung in der in der größeren Menge verwendeten Verbindung gelöst. Liegt die Temperatur über dem Klärpunkt der in der höheren Konzentration verwendeten Verbindung, ist die Vervollständigung des Lösungsvorgangs

5 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 eutektische Mischungen von Verbindungen handeln kann, oder unter Verwendung von so genannten „Multi-Bottle“-Systemen, deren Bestandteile selbst gebrauchsfertige Mischungen sind, herzustellen.

10 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.

15 20 In der vorliegenden Anmeldung bedeutet Hochfrequenztechnik Anwendungen mit Frequenzen im Bereich von 1 MHz bis 1 THz, bevorzugt von 1 GHz bis 500 GHz, bevorzugt 2 GHz bis 300 GHz, insbesondere bevorzugt von ca. 5 bis 150 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.

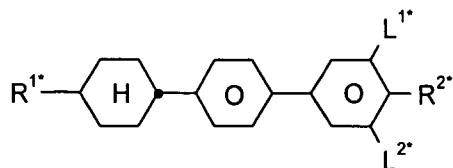
25 30 In der vorliegenden Anmeldung und in den folgenden Beispielen sind die Strukturen der Flüssigkristallverbindungen durch Akronyme angegeben, wobei die Transformation in chemische Formeln gemäß folgender Tabellen A und B erfolgt. Alle Reste  $C_nH_{2n+1}$  und  $C_mH_{2m+1}$  sind geradkettige Alkylreste 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  $L^{2*}$ :

	Code für R <sup>1*</sup> , R <sup>2*</sup> , L <sup>1*</sup> , L <sup>2*</sup> , L <sup>3*</sup>	R <sup>1*</sup>	R <sup>2*</sup>	L <sup>1*</sup>	L <sup>2*</sup>
5	nm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nOm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OC <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nO.m	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	n	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	H	H
	nN.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	F	H
10	nN.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	CN	F	F
	nF	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	H
	nCl	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	Cl	H	H
	nOF	OC <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	H	H
	nF.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	F	H
15	nF.F.F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	F	F	F
	nOCF <sub>3</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	H	H
	nOCF <sub>3</sub> .F	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	OCF <sub>3</sub>	F	H
	n-Vm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub>	-CH=CH-C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H
	nV-Vm	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> -CH=CH-	-CH=CH-C <sub>m</sub> H <sub>2m+1</sub>	H	H

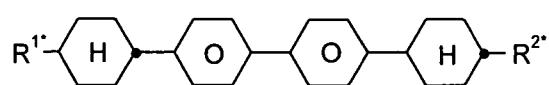
Geeignete Mischungskomponenten finden sich in den Tabellen A und B.

### Tabelle A

25

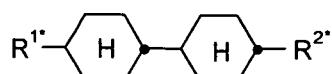


BCH

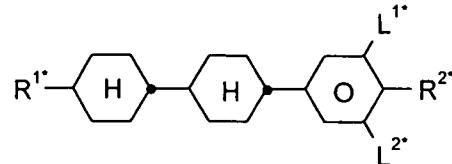


CBC

30

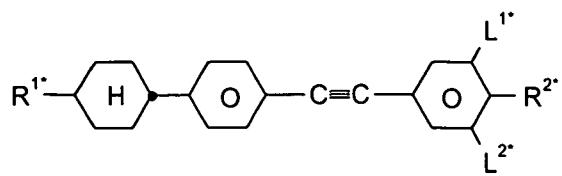


CCH

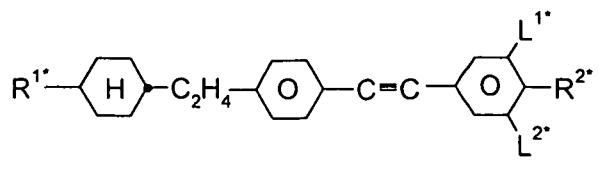


CCP

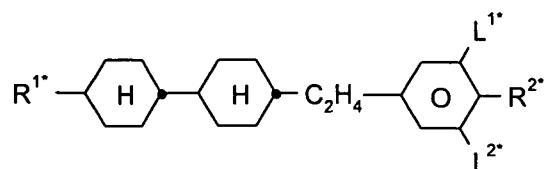
35



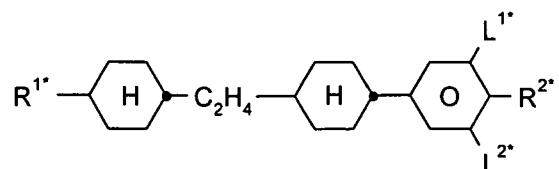
CPTP



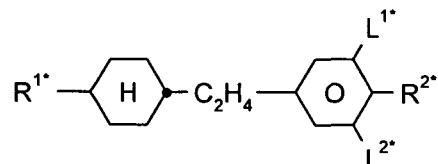
CEPTP



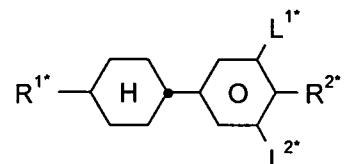
ECCP



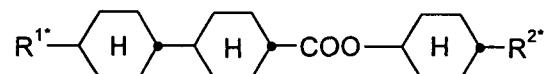
CECP



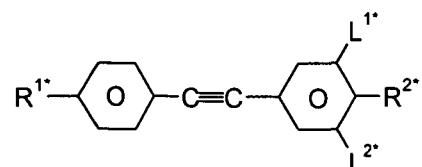
EPCH



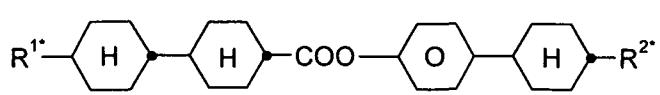
PCH



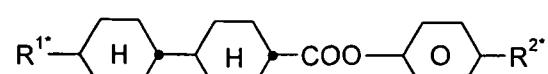
CH



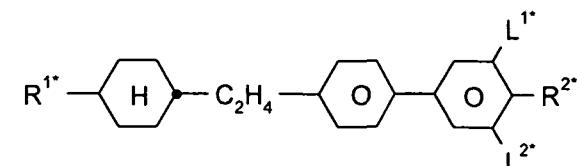
PTP



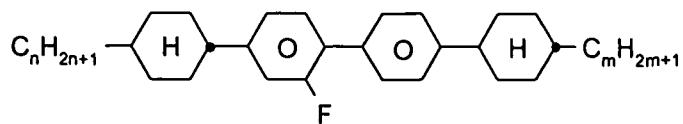
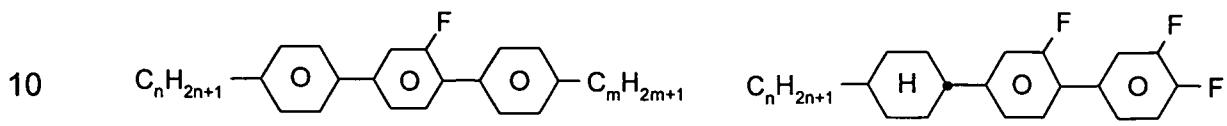
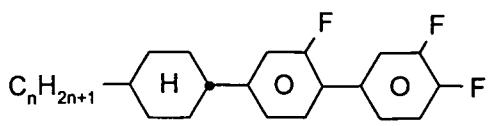
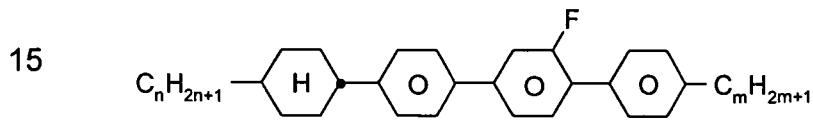
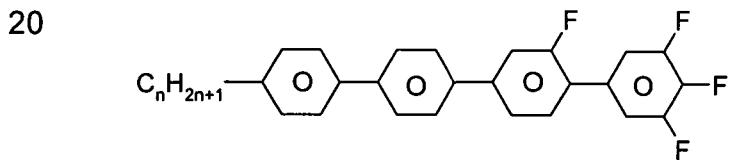
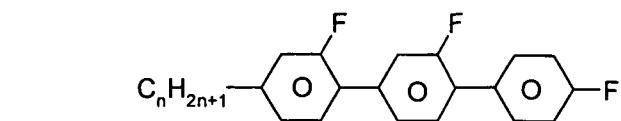
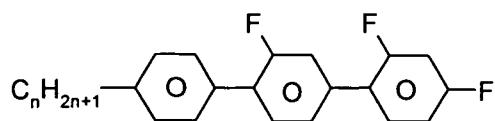
CCPC



CP



BECH

**Tabelle B****CBC-nmF****PGP-n-m****CGG-n-F****CPGP-n-m****PPGU-n-F****GGP-n-F****PGIGI-n-F**

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

35 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.

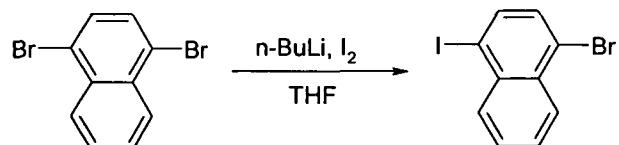
5

### Beispiele

Die eingesetzten Acetylene, soweit nicht kommerziell erhältlich, werden nach Standard-Laborvorschriften synthetisiert.

10 Synthesebeispiele:

#### 1) Synthese von 1-Iod-4-Bromnaphthalin

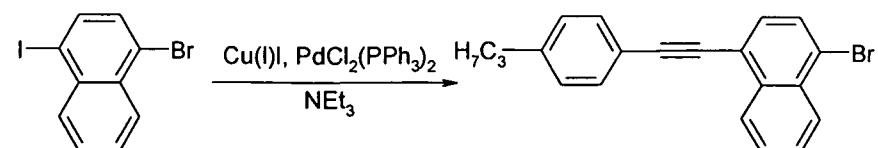


15

100 g (350 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin werden in 1 l THF vorgelegt, auf -70 °C gekühlt und tropfenweise mit 235 ml n-BuLi (1,6 M in Hexan, 370 mmol) versetzt. Nach 1 h werden 103 g I<sub>2</sub> (406 mmol) in 250 ml THF 20 zugetropft, 2 h bei -70 °C nachgerührt, auf 0 °C erwärmt und durch die Zugabe von 50 ml (644 mmol) wässriger NaHSO<sub>3</sub>-Lösung (w = 39 %) 25 gequencht. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase einmal mit MTB extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchloridlsg. gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Heptan) gereinigt, die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Isopropanol. 1-Iod-4- 30 Bromnaphthalin wird als gelber Feststoff erhalten.

25

#### 2) Synthese von 1-Brom-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin

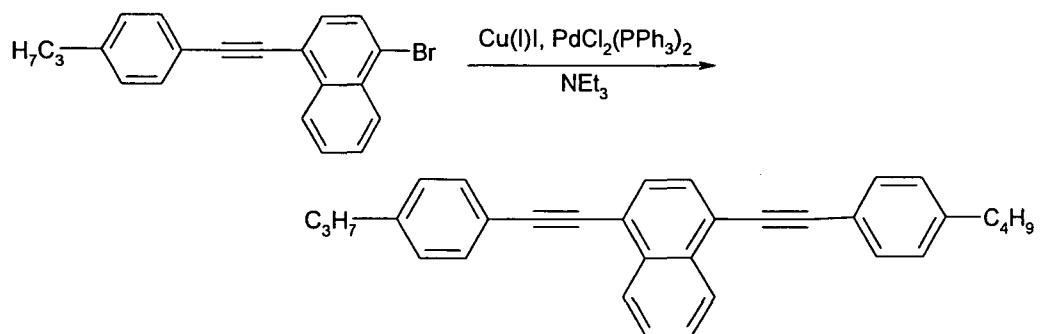


35

15,3 g (43,6 mmol) 1-Iod-4-Bromnaphthalin und 7,25 g (5,3 mmol) 4-n-Propylphenylacetylen werden in 200 ml NEt<sub>3</sub> vorgelegt, mit 170 mg

(0,9 mmol) Kupfer(I)iodid und 600 mg (0,9 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid versetzt und 30 Minuten refluxiert. Der Ansatz wird abgekühlt, mit Wasser und Heptan versetzt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlsg. gewaschen, über 5 Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Heptan) gereinigt, die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Isopropanol.

10 3) Synthese von 1-(4-n-Butyl-phenylethynyl)-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin



20 2,35 g (6,3 mmol) 1-Brom-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin und 1,33 g (8,4 mmol) 4-n-Butylphenylacetylen werden in 40 ml NEt<sub>3</sub> vorgelegt, mit 60 mg (0,3 mmol) Kupfer(I)iodid und 200 mg (0,3 mmol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid versetzt und 18 h refluxiert. Der Ansatz wird abgekühlt, mit Wasser und Heptan versetzt und die 25 Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlsg. gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand der Verbindung (1) wird säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Heptan) gereinigt, die weitere 30 Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Isopropanol.

**MS (EI):** m/z(%) = 426 (100, M<sup>+</sup>), 397 (11, [M – Ethy]<sup>+</sup>), 383 (16, [M – Propyl]<sup>+</sup>), 354 (18, [M – Ethy-Propyl]<sup>+</sup>), 177 (14, [M – Ethy-Propyl]<sup>2+</sup>).

35  $\Delta\epsilon = +1,7$   
 $\Delta n = 0,42$

$\gamma_1 = 1283 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 78 N 191 I

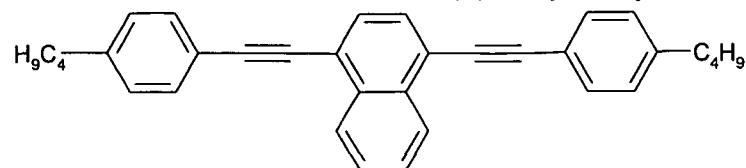
Analog werden synthetisiert:

5

4) 1,4-Bis-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin (1)

Analog zu Beispiel 3 wird die Titelverbindung aus 1,4-Dibromnaphthalin und zwei Äquivalenten 4-n-Butylphenylacetylen hergestellt.

10



(1)

15

**MS (EI):** m/z(%) = 440 (100,  $M^+$ ), 397 (31,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 354 (21,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^+$ ), 177 (9,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

$\Delta\epsilon = +1,2$

$\Delta n = 0,41$

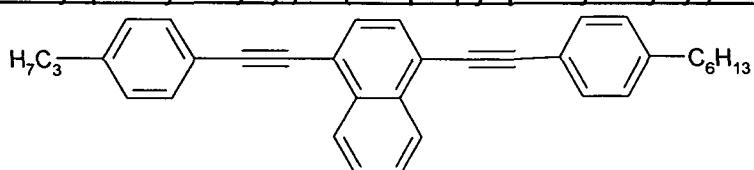
$\gamma_1 = 1433 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

20

K 75 N 176 I

5) 1-(4-n-Hexyl-phenylethynyl)-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin

25



30

**MS (EI):** m/z(%) = 454 (100,  $M^+$ ), 425 (8,  $[M - \text{Ethyl}]^+$ ), 383 (22,  $[M - \text{Pentyl}]^+$ ), 354 (20,  $[M - \text{Pentyl-Ethyl}]^+$ ), 177 (7,  $[M - \text{Pentyl-Ethyl}]^{2+}$ ).

35

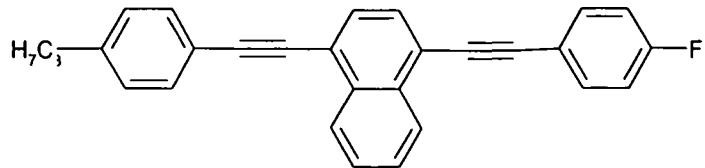
$\Delta\epsilon = +1,2$

$\Delta n = 0,41$

$\gamma_1 = 2067 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 63 N 172 I

35

6) 1-(4-Fluor-phenylethynyl)-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin

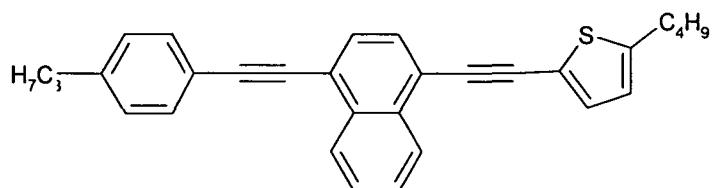
**MS (EI):** m/z(%) = 388 (100,  $M^+$ ), 359 (55,  $[M - \text{Ethyl}]^+$ ), 179,5 (14,  $[M - \text{Ethyl}]^{2+}$ ).

10  $\Delta\epsilon = +5,2$

$\Delta n = 0,43$

$\gamma_1 = 1782 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 103 N 188 I

15 7) 1-(5-Butyl-thiophen-2-ethynyl)-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin

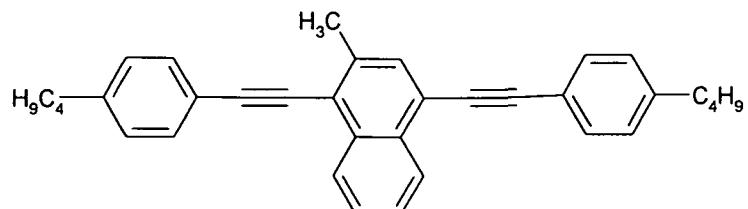
**MS (EI):** m/z(%) = 432 (100,  $M^+$ ), 389 (44,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 360 (14,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^+$ ), 180 (14,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^{2+}$ ).

25  $\Delta\epsilon = +2,2$

$\Delta n = 0,44$

$\gamma_1 = 1353 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 67 N 107 I

30 8) 1,4-Bis-(4-n-Butyl-phenylethynyl)-2-methylnaphthalin

**MS (EI):** m/z(%) = 454 (100,  $M^+$ ), 411 (21,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 368 (8  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^+$ ), 184  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

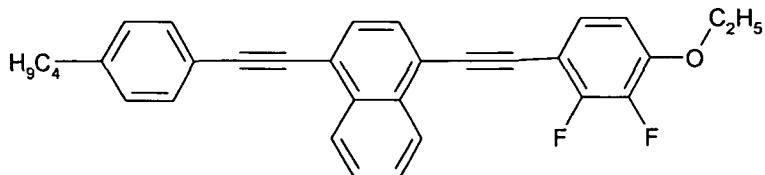
$\Delta\epsilon = +1,2$

5  $\Delta n = 0,40$

$\gamma_1 = 3157 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 95 N 138 I

10 9) 1-(2,3-Difluor-4-ethoxy-phenylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin



15

**MS (EI):** m/z(%) = 464 (100,  $M^+$ ), 435 (12,  $[M - \text{Ethyl}]^+$ ), 421 (10,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 392 (13,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^+$ ), 196,5 (6,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^{2+}$ ).

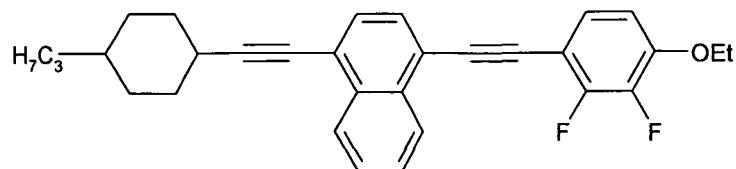
20  $\Delta\epsilon = -3,3$

$\Delta n = 0,42$

$\gamma_1 = 2035 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 126 N 221 I

25 10) 1-(2,3-Difluor-4-ethoxy-phenylethynyl)-4-(trans-4-n-propyl-cyclohexylethynyl)-naphthalin



30

**MS (EI):** m/z(%) = 456 (100,  $M^+$ ), 360 (27), 331 (10).

$\Delta\epsilon = -4,0$

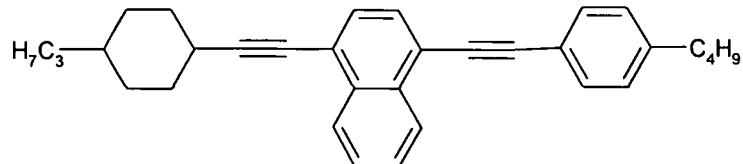
35  $\Delta n = 0,30$

$\gamma_1 = 1776 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 123 N 216 I

11) 1-(4-n-Butyl-phenylethynyl)-4-(trans-4-n-propyl-cyclohexylethynyl)-naphthalin

5



10

**MS (EI):** m/z(%) = 432 (100, M<sup>+</sup>), 336 (29), 291 (17), 279 (13) , 265 (11).

$\Delta\epsilon = +1,6$

$\Delta n = 0,28$

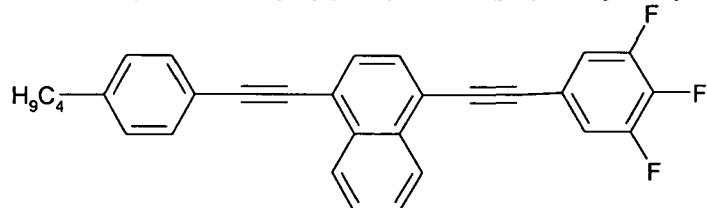
$\gamma_1 = 1749 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

15

K 80 N 171 I

12) 1-(3,4,5-Trifluor-phenylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

20



**MS (EI):** m/z(%) = 438 (100, M<sup>+</sup>), 395 (72, [M – Propyl]<sup>+</sup>).

25

$\Delta\epsilon = +12,2$

$\Delta n = 0,37$

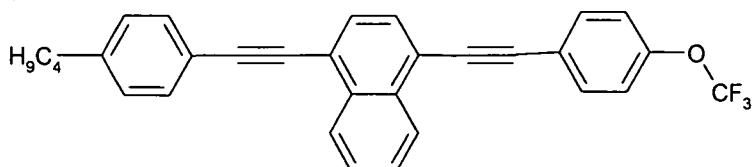
$\gamma_1 = 964 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 105 N 105.1 I

30

13) 1-(4-Trifluormethoxy-phenylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

35



**MS (EI):** m/z(%) = 468 (100, M<sup>+</sup>), 425 (58, [M – Propyl]<sup>+</sup>).

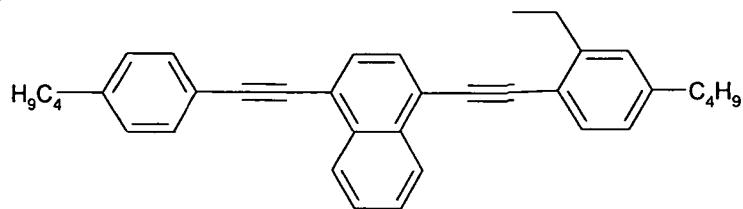
$\Delta\epsilon = +6,7$

$\Delta n = 0,38$

5  $\gamma_1 = 1042 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 96 SmA (82) N 176 I

14) 1-(2-Ethyl-4-n-Butyl-phenylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin



15 **MS (EI):** m/z(%) = 468 (100, M<sup>+</sup>), 425 (17, [M – Propyl]<sup>+</sup>).

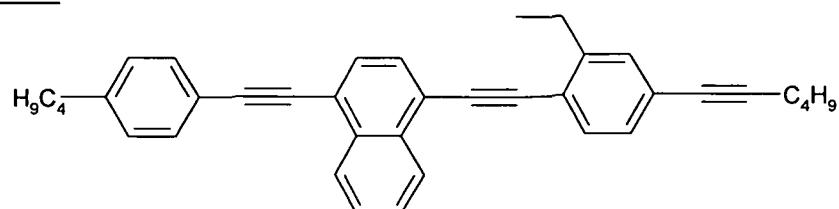
$\Delta\epsilon = +1,1$

$\Delta n = 0,39$

20  $\gamma_1 = 1634 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Tg -41 K 76 N 105 I

15) 1-(2-Ethyl-4-[1-Hexinyl]-phenylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin



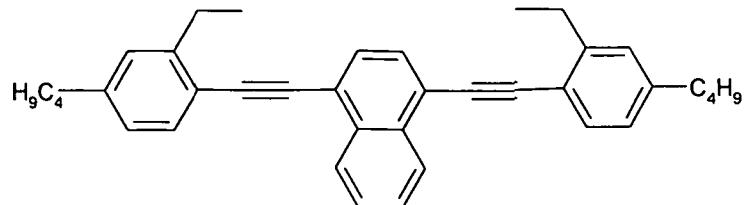
30 **MS (EI):** m/z(%) = 492 (100, M<sup>+</sup>), 449 (8, [M – Propyl]<sup>+</sup>).

$\Delta\epsilon = +0,8$

$\Delta n = 0,47$

35  $\gamma_1 = 6858 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

Tg -33 K 87 N 103 I

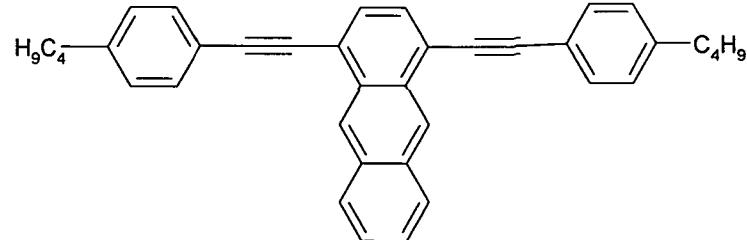
16) 1,4-Bis-(2-Ethyl-4-n-Butyl-phenylethynyl)-naphthalin

**MS (EI):** m/z(%) = 496 (100,  $M^+$ ), 453 (10,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 205 (10,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

10

 $\Delta\epsilon = +0,7$  $\Delta n = 0,37$  $\gamma_1 = 2394 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  $T_g -45 \text{ K } 61 \text{ N (41) I}$ 

15

17) 1,4-Bis-(4-n-Butyl-phenylethynyl)-anthracen

**MS (EI):** m/z(%) = 490 (100,  $M^+$ ), 447 (21,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 404 (18,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^+$ ), 245 (5,  $M^{2+}$ ), 202 (10,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

25

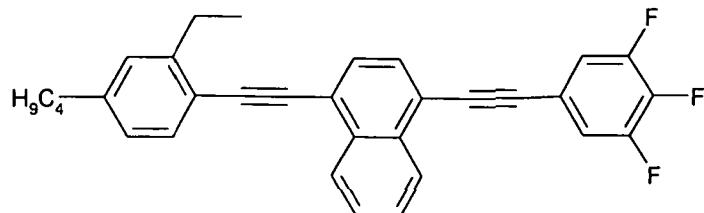
 $\Delta\epsilon = +1,1$  $\Delta n = 0,39$  $\gamma_1 = 5327 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  $K 132 \text{ N (111) I}$ 

30

35

18) 1-(3,4,5-Trifluor-phenylethynyl)-4-(2-ethyl-4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

5



10

**MS (EI):** m/z(%) = 466 (100,  $M^+$ ), 423 (72,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 408 (30,  $[M - \text{Propyl-Methyl}]^+$ ).

15

$\Delta\epsilon = +9,6$

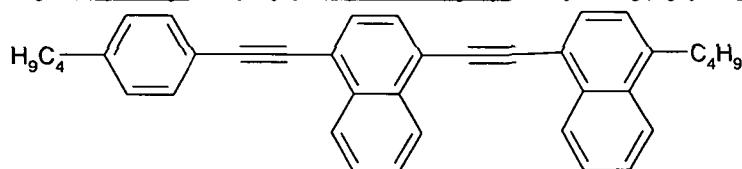
$\Delta n = 0,36$

$\gamma_1 = 1630 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 122 I

19) 1-(4-Butyl-naphthylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

20



25

$\Delta\epsilon = +0,9$

$\Delta n = 0,40$

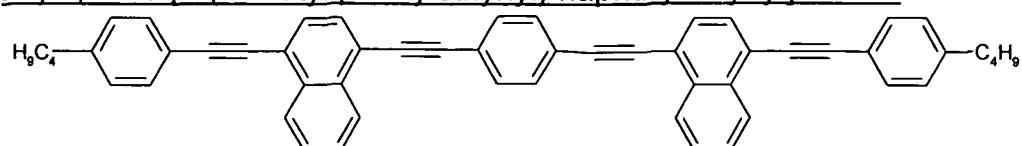
$\gamma_1 = 5261 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 114 N (110) I

30

20) 1,4-Bis-[4-(4'-Butyl-phenylethynyl)-naphthylethynyl]-benzol

35



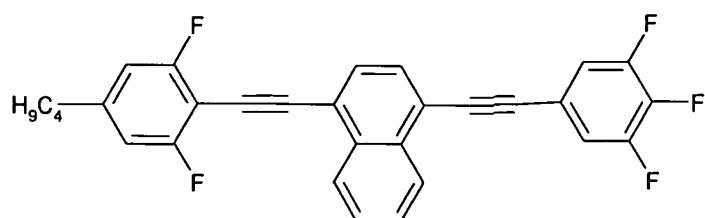
**MS (EI):** m/z(%) = 690 (100,  $M^+$ ), 647 (13,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 604 (7,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^+$ ), 302 (25,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

K 187 N 310 I

5

22) 1-(3,4,5-Trifluor-phenylethynyl)-4-(2,6-Difluor-4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

10



**MS (EI):** m/z(%) = 474 (100,  $M^+$ ), 431 (55,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ).

15

$\Delta\epsilon = +16,8$

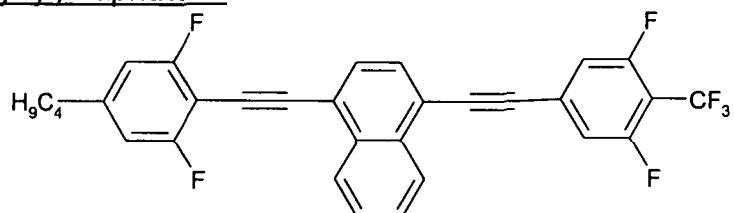
$\Delta n = 0,37$

K 126 N (122) I

20

23) 1-(4-Trifluormethyl-3,5-difluor-phenylethynyl)-4-(2,6-Difluor-4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

25



**MS (EI):** m/z(%) = 524 (100,  $M^+$ ), 481 (69,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ).

30

$\Delta\epsilon = +24,9$

$\Delta n = 0,36$

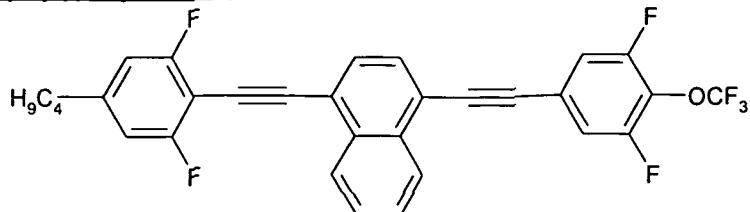
$\gamma_1 = 759 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 136 I

35

24) 1-(4-Trifluormethoxy-3,5-difluor-phenylethynyl)-4-(2,6-Difluor-4-n-butyl-phenylethynyl)-naphthalin

5



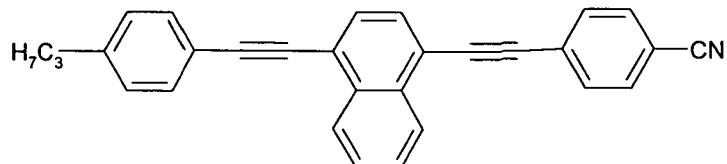
10

**MS (EI):** m/z(%) = 540 (100,  $M^+$ ), 497 (43,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 428 (11,  $[M - \text{Propyl-Trifluormethoxy}]^+$ ).

K 127 N (125) I

25) 1-(4-Cyano-phenylethynyl)-4-(4-n-propyl-phenylethynyl)-naphthalin

15



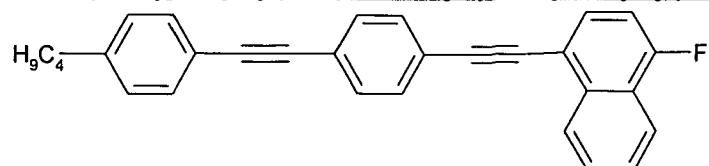
20

**MS (EI):** m/z(%) = 395 (100,  $M^+$ ), 366 (56,  $[M - \text{Ethyl}]^+$ ), 183 (12,  $[M - \text{Ethyl}]^{2+}$ ).

K 150 N 250 I

26) 1-(4-Fluor-naphthylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-benzol

25



30

**MS (EI):** m/z(%) = 402 (100,  $M^+$ ), 359 (62,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 179,5 (18,  $[M - \text{Propyl}]^{2+}$ ).

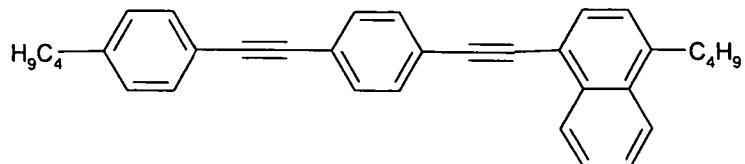
$\Delta\epsilon = +5,5$

$\Delta n = 0,39$

35

$\gamma_1 = 1140 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

K 123 N 133 I

27) 1-(4-n-Butyl-naphthylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-benzol

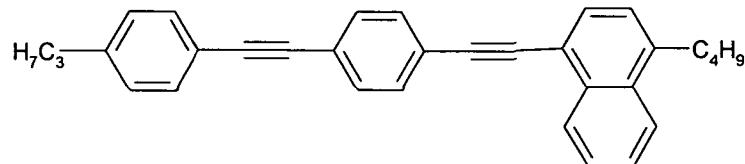
**MS (EI):** m/z(%) = 440 (100,  $M^+$ ), 397 (52,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 354 (20,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^+$ ), 177 (22,  $[M - \text{Propyl-Propyl}]^{2+}$ ).

10

 $\Delta\epsilon = +2,0$  $\Delta n = 0,38$  $\gamma_1 = 1438 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 

K 105 N 137 I

15

28) 1-(4-n-Propyl-naphthylethynyl)-4-(4-n-butyl-phenylethynyl)-benzol

**MS (EI):** m/z(%) = 426 (100,  $M^+$ ), 383 (52,  $[M - \text{Propyl}]^+$ ), 354 (18,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^+$ ), 177 (22,  $[M - \text{Propyl-Ethyl}]^{2+}$ ).

25

 $\Delta\epsilon = +1,9$  $\Delta n = 0,39$  $\gamma_1 = 1820 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 

K 109 N 154 I

30

Mischungsbeispiel 1

Es wird eine Flüssigkristallmischung M-1 mit der Zusammensetzung und den Eigenschaften wie in der folgenden Tabelle angegeben hergestellt. Die Komponente (1) ist die Verbindung aus Synthesebeispiel 4).

35

Zusammensetzung			Physikalische Eigenschaften		
Verbindung			T(N,I) = 103 °C		
Nr.	Abkürzung				
5	1	BCH-3F.F	10,8 %	$\Delta n$ (20°C, 589,3 nm) = 0,130	
	2	BCH-5F.F	9,00 %		
	3	ECCP-30CF3	4,50 %		
	4	ECCP-50CF3	4,50 %		
	5	CBC-33F	1,80 %		$\Delta \epsilon$ (20°C, 1 kHz) = 5,0
	6	CBC-53F	1,80 %		
	7	CBC-55F	1,80 %		
	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	(1)	<u>10,0 %</u>		
	$\Sigma$		100,0 %		

Diese flüssigkristalline Mischung wird für Anwendungen im  
25 Mikrowellenbereich, insbesondere für einen Phasenschieber ('phased array') verwendet.

Zum Vergleich wird eine Mischung C-1 ohne die Komponente (1) aus den  
30 Verbindungen Nr. 1-14 der M-1 hergestellt, wobei die Verbindungen Nr. 1-14 in den gleichen relativen Mengen enthalten sind.

Tabelle: Eigenschaften der Mischung M-1 und C-2 bei 19 GHz (20°C)

Mis	$\epsilon_{r,  }$	$\epsilon_{r,\perp}$	$\tau$	$\tan \delta_{\epsilon_{r,  }}$	$\tan \delta_{\epsilon_{r,\perp}}$	$\eta$
M-1	2,60	2,34	0,101	0,0041	0,0127	7,95
C-1	2,49	2,30	0,079	0,0048	0,0139	5,70

5 Die Steuerbarkeit  $\tau$  und die Materialgüte  $\eta$  sind gegenüber der Vergleichsmischung C-1 verbessert.

10

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

15

20

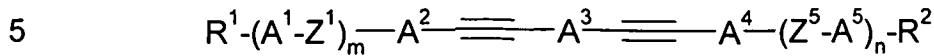
25

30

35

## Patentansprüche

### 1. Verbindungen der Formel I

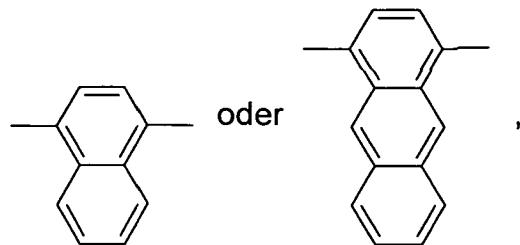


|

worin

$A^{1-5}$  unabhängig voneinander

10 a) einen Rest der Formeln

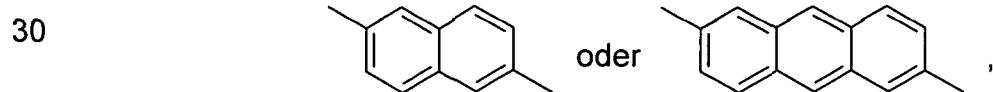


20 b) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

oder

25 c) trans-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,

d) einen Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Cyclobut-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,



und worin in den Gruppen a), b), c) und d)

auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxy oder eine ein- oder mehrfach fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl- oder Alkoxygruppe ersetzt sein können, und wobei

5 mindestens ein Rest aus A<sup>1</sup> bis A<sup>5</sup> einen Rest nach a) darstellt,

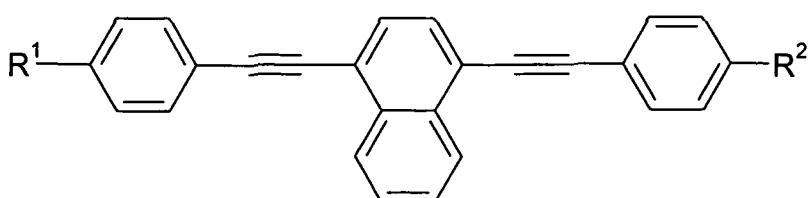
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis

10 15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-,

15 -CF=CH-, -CH=CF-, -(CO)O-, -O(CO)-, -(CO)-, -O- oder -S- so ersetzt sein können, dass O- oder S-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, F, Cl, Br, CN, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCN, NCS oder SF<sub>5</sub>,

20 Z<sup>1</sup>, Z<sup>5</sup> unabhängig voneinander, eine Einfachbindung, -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- oder -CF=CF-, wobei asymmetrische Brücken nach beiden Seiten orientiert sein können, und

25 m, n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten, wobei Verbindungen der Formel I-X-1,

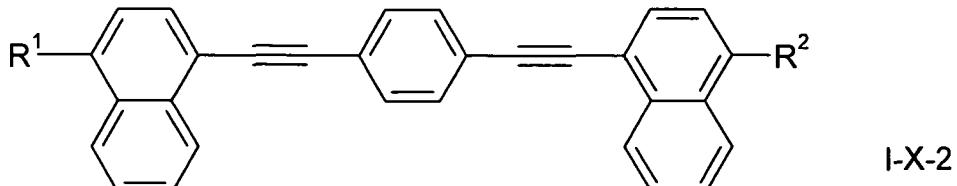


35 worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils gleichzeitig CH<sub>3</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, CF<sub>3</sub>, F oder OCH<sub>3</sub> sind,  
oder

R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> ein tert-Butyl und die andere Gruppe -CN bedeuten,

5 und die Verbindung der Formel I-X-2



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleichzeitig n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> bedeuten,  
ausgeschlossen sind.

15

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Gruppe aus A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> und A<sup>4</sup> einen optional substituierten 1,4-Naphthylenrest oder 1,4-Anthracylenrest bedeutet.

20

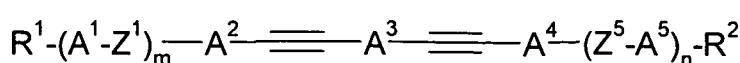
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel I einen oder zwei optional substituierte 1,4-Naphthylenreste oder 1,4-Anthracylenreste enthalten.

25

4. Verbindungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass m und n 0 sind.

30

5. Flüssigkristallmedium, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbindungen der Formel I



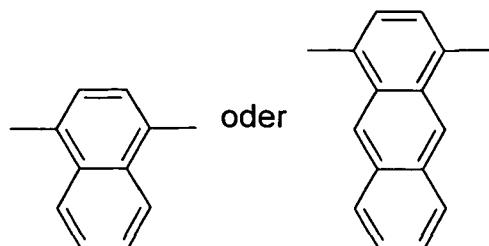
|

worin

35

A<sup>1-5</sup> unabhängig voneinander

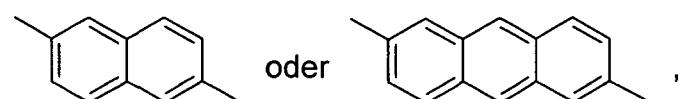
5 a) einen Rest der Formeln



10 b) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,  
oder

15 c) trans-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,

20 d) einen Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2.2.2)-octylen, Cyclobut-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,



30 und worin in den Gruppen a), b), c) und d)  
auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxy oder eine ein- oder mehrfach fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl- oder Alkoxygruppe ersetzt sein können,

und wobei

mindestens ein Rest aus A<sup>1</sup> bis A<sup>5</sup> einen Rest nach a) darstellt,

35 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen halogenierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis

15 C-Atomen, wobei in diesen Resten auch eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CF-, -CF=CH-, -CH=CF-, -(CO)O-, -O(CO)-, -(CO)- oder -O- so ersetzt sein können, dass O-Atome nicht direkt miteinander verknüpft sind, bedeuten, F, Cl, Br, CN, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, SCN, NCS oder SF<sub>5</sub>,

5

10

$Z^1, Z^5$  unabhängig voneinander, eine Einfachbindung, -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- oder -CF=CF-, wobei asymmetrische Brücken nach beiden Seiten orientiert sein können, und

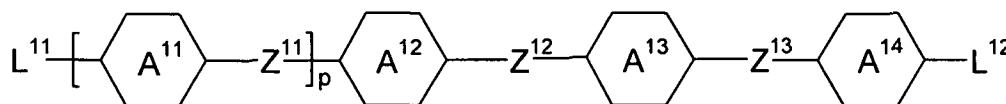
15

m, n unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,  
enthält.

20

6. Flüssigkristallmedium nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II enthält:

25



II

worin

30

$L^{11}$  R<sup>11</sup> oder X<sup>11</sup>,

$L^{12}$  R<sup>12</sup> oder X<sup>12</sup>,

35

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig voneinander unfluoriertes Alkyl oder unfluoriertes Alkoxy mit 1 bis 17 C-Atomen oder

unfluoriertes Alkenyl, unfluoriertes Alkenyloxy, unfluoriertes Alkinyl oder unfluoriertes Alkoxyalkyl mit 2 bis 15 C-Atomen bedeuten,

5  $X^{11}$  und  $X^{12}$  unabhängig voneinander F, Cl, Br, -CN, -NCS, -SCN, -SF<sub>5</sub>, 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, und

10 p 0 oder 1

15  $Z^{11}$  bis  $Z^{13}$  unabhängig voneinander *trans*- -CH=CH-, *trans*- -CF=CF-, -C≡C- oder eine Einfachbindung bedeuten, und



20 unabhängig voneinander

a) 1,4-Phenylen, worin ein oder mehrere, bevorzugt ein bis zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

b) *trans*-1,4-Cyclohexylen oder Cyclohexenylen, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können, und worin H durch F ersetzt sein kann,

25 und worin in den Gruppen a) und b) auch ein oder mehrere H-Atome gegen Br, Cl, F, CN, -NCS, -SCN, SF<sub>5</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkoxy, eine ein- oder mehrfach fluorierte C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Alkyl- oder Alkoxygruppe oder eine C<sub>3-6</sub> Cycloalkylgruppe ersetzt sein können,

30 bedeuten.

35

7. Flüssigkristallmedium nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Verbindungen der Formel I im Medium im Bereich von insgesamt 5 % bis 95 % liegt.
- 5 8. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 oder 1 bis 4 in einer flüssigkristallinen Mischung.
- 10 9. Verwendung der Verbindungen der Formel I nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 oder 1 bis 4 in einem Bauteil für die Hochfrequenztechnik.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung eines Flüssigkristallmediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Verbindungen der Formel I, wie in Anspruch 5 angegeben, mit einer oder mehreren Verbindungen ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II, wie in Anspruch 6 angegeben und optional mit einer oder mehreren weiteren Verbindungen und optional mit einem oder mehreren Additiven gemischt wird.
- 20 11. Bauteil für die Hochfrequenztechnik, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Flüssigkristallmedium nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7 enthält.
- 25 12. Bauteil nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um einen oder mehrere funktionell verbundene Phasenschieber handelt.
13. Verwendung eines Flüssigkristallmediums nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7 in einem Bauteil für die Hochfrequenztechnik.
- 30 14. Phasengesteuerte Gruppenantenne, dadurch gekennzeichnet, das sie ein oder mehrere Bauteile nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 oder 12 enthält.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/006014

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C07C15/58 C07C15/60 C09K19/18  
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)  
C07C C09K

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WU S-T ET AL: "HIGH BIREFRINGENCE AND WIDE NEMATIC RANGE BIS-TOLANE LIQUID CRYSTALS" APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US LNKD- DOI:10.1063/1.123066, vol. 74, no. 3, 18 January 1999 (1999-01-18), pages 344-346, XP000805566 ISSN: 0003-6951 the whole document</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14

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 document 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	Date of mailing of the international search report
-----------------------------------------------------------	----------------------------------------------------

12 November 2010

24/11/2010

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

O'Sullivan, Paul

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/006014

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>GAUZA ET AL: "Super high birefringence isothiocyanato biphenyl-biolane liquid crystals"            JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,            vol. 43, no. 11A,            1 January 2004 (2004-01-01), pages            7634-7638, XP002609353            Japan Society of Applied Physics            ISSN: 0021-4922            the whole document</p> <p>-----</p>	1-14
A	<p>YATABE ET AL: "Liquid crystalline conjugated oligomers: synthesis and mesomorphic properties of laterally and terminally alkyl-substituted oligo(1,4-phenyleneethynylene)s"            JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY.,            vol. 18, 1 January 2008 (2008-01-01),            pages 4468-4477, XP002609354            THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE.            ISSN: 0959-9428            the whole document</p> <p>-----</p>	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/006014

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C07C15/58 C07C15/60 C09K19/18  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
**C07C C09K**

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, CHEM ABS Data, WPI Data**

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WU S-T ET AL: "HIGH BIREFRINGENCE AND          WIDE NEMATIC RANGE BIS-TOLANE LIQUID          CRYSTALS"          APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN          INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY, US          LNKD- DOI:10.1063/1.123066,          Bd. 74, Nr. 3,          18. Januar 1999 (1999-01-18), Seiten          344-346, XP000805566          ISSN: 0003-6951          das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-14



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" älteres Dokument, 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 anderen 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

12. November 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/11/2010

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

O'Sullivan, Paul

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2010/006014
---------------------------------------------------

**C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GAUZA ET AL: "Super high birefringence isothiocyanato biphenyl-biolane liquid crystals" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, Bd. 43, Nr. 11A, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten 7634-7638, XP002609353 Japan Society of Applied Physics ISSN: 0021-4922 das ganze Dokument -----	1-14
A	YATABE ET AL: "Liquid crystalline conjugated oligomers: synthesis and mesomorphic properties of laterally and terminally alkyl-substituted oligo(1,4-phenyleneethynylene)s" JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY., Bd. 18, 1. Januar 2008 (2008-01-01), Seiten 4468-4477, XP002609354 THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE. ISSN: 0959-9428 das ganze Dokument -----	1-14