



**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

**⑫ FASCICULE DU BREVET A5**

⑪

**646 452**

⑯ Numéro de la demande: 2010/80

⑯ Titulaire(s):  
Asulab S.A., Biel/Bienne

⑯ Date de dépôt: 14.03.1980

⑯ Inventeur(s):  
Cognard, Jacques, Chézard  
Phan Trung, Hieu, Genève

⑯ Brevet délivré le: 30.11.1984

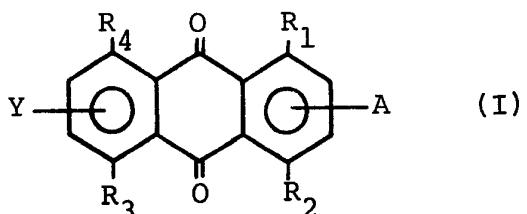
⑯ Mandataire:  
Micheli & Cie, ingénieurs-conseils, Genève

⑯ Fascicule du brevet  
publié le: 30.11.1984

**④ Composition à base de cristal liquide pour dispositif électro-optique.**

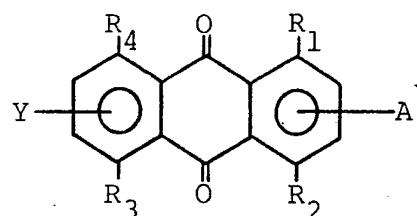
⑦ Elle contient un colorant pléochroïque anthraquinonique de formule (I) telle que définie dans la revendication 1, c'est-à-dire avec notamment au moins un groupe hydroxy ou amino en position 1 et une chaîne latérale hétérocyclique directement substituée en position 2, ou 2 et 6, ou 3, ou 3 et 7.

Les composés (I) présentent un paramètre d'ordre élevé et sont stables, ce qui confère aux compositions les propriétés requises pour leur utilisation par exemple dans un dispositif d'affichage.



## REVENDICATIONS

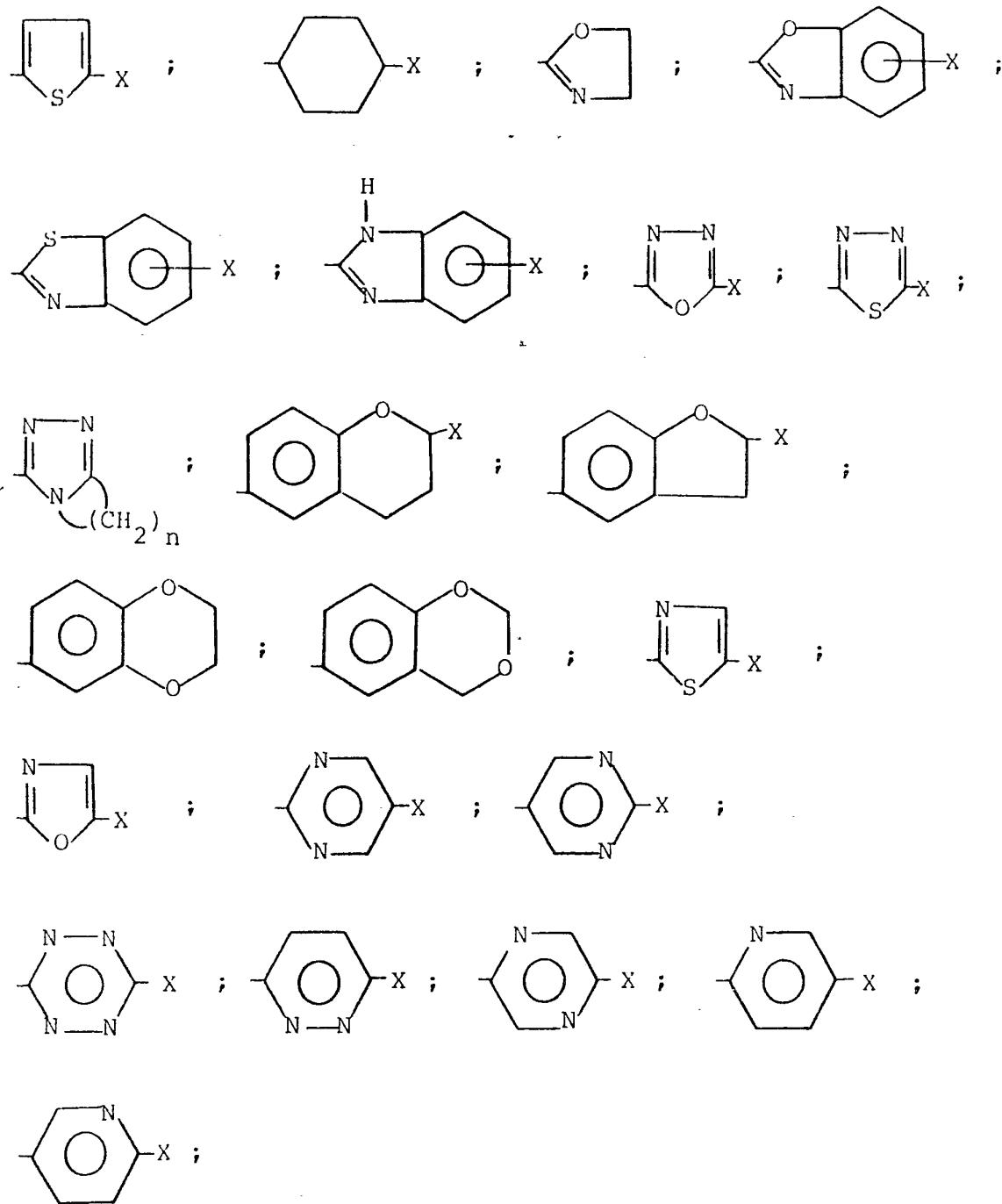
1. Composition à base de cristal liquide contenant un colorant pléochroïque et destinée à être utilisée dans un dispositif électro-optique, caractérisée par le fait que le colorant est un composé anthraquinonique représenté par la formule générale (I).



dans laquelle R<sub>1</sub> est un groupe amino pouvant être alkylé ou acylé, ou un groupe hydroxy substitué ou non; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe amino pouvant être alkylé ou acylé, un groupe hydroxy substitué ou non, un groupe nitro, un atome d'halogène, ou un groupe cyano; A est un cycloalkane ayant au maximum 8 atomes de carbone, un cycloalkène ayant au maximum 8 atomes de carbone, ou un hétérocycle insaturé ou saturé à cinq ou six membres pouvant contenir jusqu'à 4 hétéroatomes, et Y est un atome d'hydrogène ou une chaîne latérale identique à A tel que défini précédemment.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que Y est en position 6 du noyau anthraquinonique lorsque A est substitué en position 2 et en position 7 lorsque A<sup>15</sup> est substitué en position 3.

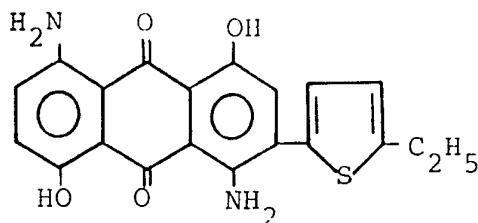
3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée par le fait que la chaîne latérale A est choisie parmi le groupe comprenant:



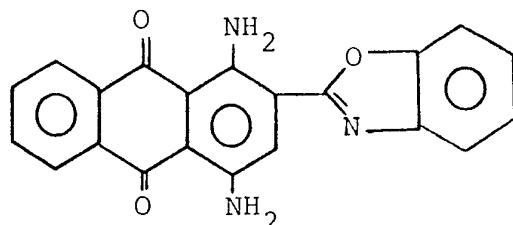
où X est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe hydroxy, un groupe mercaptan, un groupe cyano, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C<sub>1</sub> à C<sub>16</sub>, une chaîne alkoxyalkyle, une chaîne hydroxy-alkyle, un groupe pyridyle, un groupe benzyle, un groupe phényle, un groupe para-alkylphényle, un groupe para-alkoxyphényle, un groupe para-cyanophényle, ou un groupement choisi parmi OR', OAr, SR', SAr, OOCR', OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', SOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', NHR', NHAr, NHCOR', NHCOAr, OCOOR', OCOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', où R' est un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub>, une chaîne alkoxy, une chaîne éthoxycarbonyl-alkyle, une chaîne cyanoalkyle, ou un groupe phényle, et n est un nombre entier entre 3 et 7.

4. Composition selon l'une des revendication 1 à 3, caractérisée par le fait que la structure de base anthraquinonique substituée en position 2 ou 2 et 6 ou 3, ou 3 et 7, est choisie parmi le groupe comprenant l'amino-1-anthraquinone, la diamino-1,4-anthraquinone, la diamino-1,5-anthraquinone, l'amino-1-hydroxy-4-anthraquinone, la diamino-1,8-dihydroxy-4,5-anthraquinone, la diamino-1,4-nitro-5-anthraquinone, la tétramino-1,4,5,8-anthraquinone, la diamino-1,5-dihydroxy-4,8-anthraquinone et l'amino-1-nitro-4-anthraquinone.

5. Composition selon la revendication 3 et la revendication 4, caractérisée par le fait que le colorant est représenté par la formule:



6. Composition selon la revendication 3 et la revendication 4, caractérisée par le fait que le colorant est représenté par la formule:



7. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comporte un ou plusieurs cristaux liquides nématiques à anisotropie positive ou négative.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait qu'elle comporte un agent optiquement actif induisant une structure cholestérique et/ou un agent d'alignement.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle contient une solution de 0,5 à 5% d'un colorant anthraquinonique de formule (I).

10. Composition selon les revendications 8 et 9, caractérisée par le fait qu'elle comporte environ 1,5% d'un colorant anthraquinonique de formule (I), environ 3% d'un agent cholestérique et environ 2% d'un agent d'alignement.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins un autre colorant anthraquinonique de formule (I).

12. Composition selon la revendication 1, caractérisée par

le fait qu'elle comporte au moins un autre colorant anthraquinonique différent de ceux représentés par la formule (I).

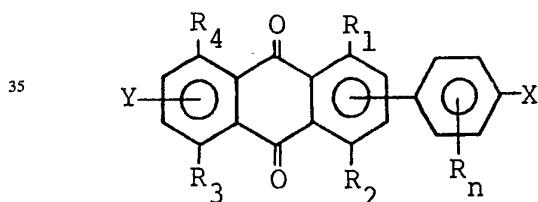
La présente invention se rapporte à une composition à base de cristal liquide contenant en solution un colorant pléochroïque anthraquinonique et utilisable dans des dispositifs électro-optiques, plus particulièrement dans des dispositifs d'affichage.

Pour qu'un colorant puisse être employé de façon appropriée en solution dans un cristal liquide pour dispositif d'affichage, il doit présenter au moins les propriétés suivantes:

- être suffisamment soluble dans le cristal liquide;
- être parfaitement stable chimiquement (notamment interne vis-à-vis du cristal liquide) et surtout photochimiquement (stable à la lumière UV);
- présenter une intensité d'absorption suffisante; et
- ne pas contenir de groupements ioniques ou ionisables.

En outre, un tel colorant doit présenter un paramètre d'ordre «S» élevé, ce paramètre correspondant à la mesure du pouvoir d'orientation du colorant par les molécules du cristal liquide, afin qu'un affichage à contraste élevé puisse être obtenu. Enfin, la structure de base des composés envisagés doit bien entendu correspondre à une couleur appropriée pour l'utilisation dans un dispositif d'affichage, de préférence le bleu et le rouge.

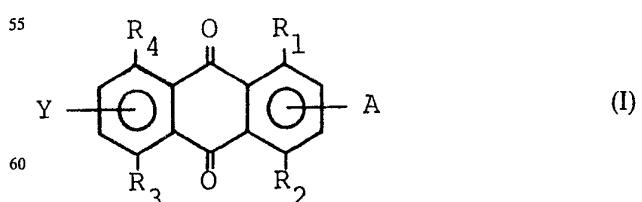
Dans le brevet CH 641 828 de la même titulaire, celle-ci décrit une composition à base de cristal liquide contenant en solution un dérivé anthraquinonique ayant la formule générale suivante,



utilisable comme colorant pléochroïque et présentant notamment un paramètre d'ordre élevé, ainsi qu'une grande stabilité à la lumière, cette composition étant également destinée à être utilisée dans des dispositifs électro-optiques notamment dans des dispositifs d'affichage.

En poursuivant leurs recherches, les présents inventeurs ont constaté que d'autres colorants anthraquinoniques du même type mais avec un substituant hétérocyclique sont également des colorants pléochroïques de valeur, utilisables dans des compositions à base de cristal liquide.

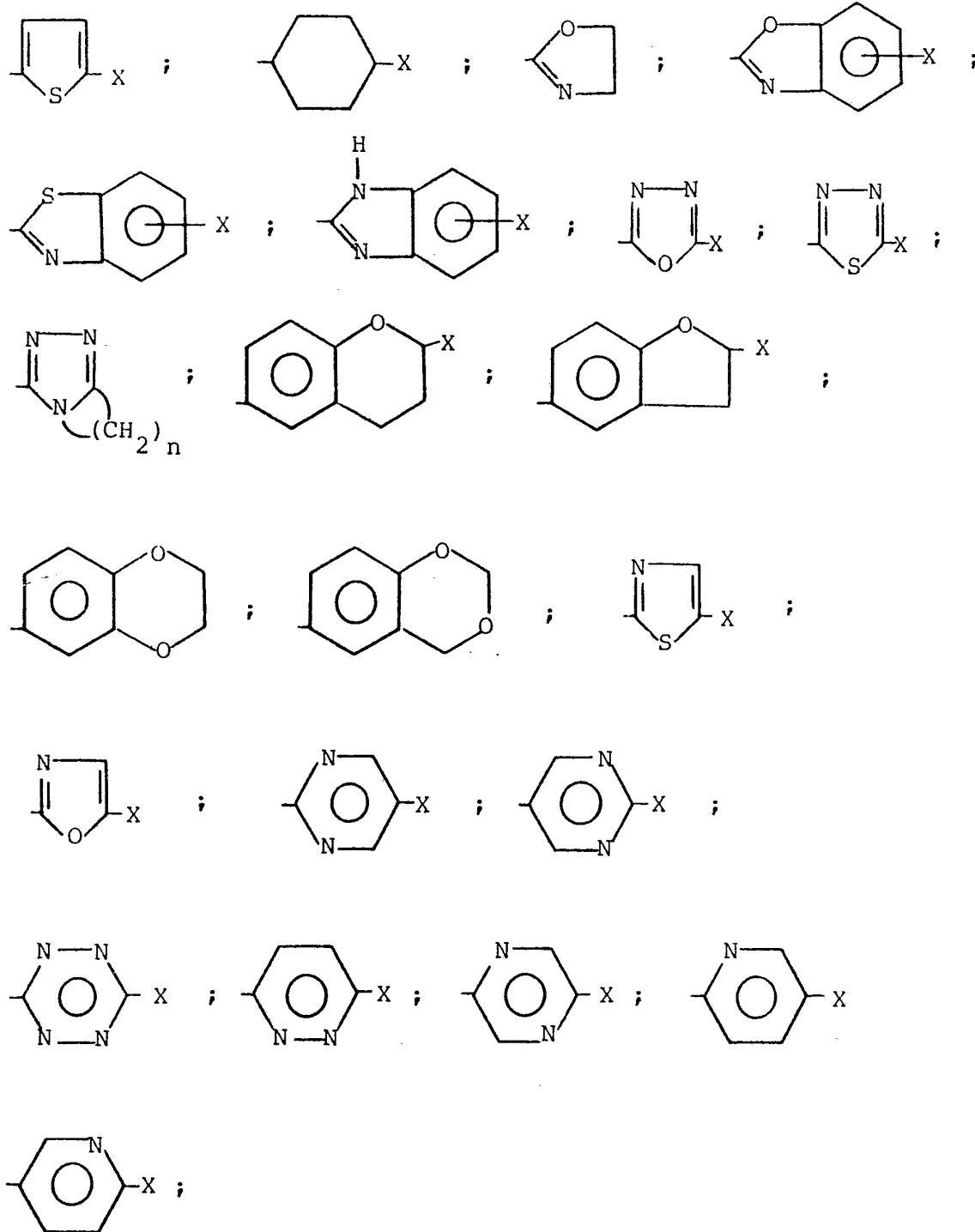
L'objet de la présente invention consiste donc en une composition à base de cristal liquide contenant au moins un colorant pléochroïque de formule (I),



dans laquelle R<sub>1</sub> est un groupe amino pouvant être alkylé ou acylé, ou un groupe hydroxy substitué ou non; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe amino pouvant être alkylé ou acylé, un groupe hydroxy substitué ou non, un groupe nitro, un atome d'halogène, ou un groupe cyano; A est un cycloalkane ayant au

maximum 8 atomes de carbone, un cycloalkène ayant au maximum 8 atomes de carbone, ou un hétérocycle insaturé ou saturé à cinq ou six membres pouvant contenir jusqu'à 4 hétéroatomes; et Y est un atome d'hydrogène ou une chaîne latérale identique à A tel que défini précédemment.

Le groupement A peut avoir, par exemple, les formules préférées suivantes:



où X est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe amino, un groupe hydroxy, un groupe mercaptan, un groupe cyano, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en  $C_1$  à  $C_{16}$ , une chaîne alkoxyalkyle, une chaîne hydroxy-alkyle, un groupe pyridyle, un groupe benzyle, un groupe phényle, un groupe para-alkylphényle, un groupe para-alkoxyphényle, un groupe para-cyanophényle, ou un groupement choisi parmi OR', OAr, SR', SAr, OOCR', OOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', SOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', NHR', NHAr, NHCOR',

<sup>60</sup> NHCOAr, OCOOR', OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-R', où R' est un atome d'hydrogène, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en  $C_1$  à  $C_{10}$ , une chaîne alkoxy, une chaîne éthoxycarbonyle-alkyle, une chaîne cyanoalkyle, ou un groupe phényle, et n est un nombre entier valant de 3 à 7.

<sup>65</sup> De préférence, le groupement Y est en position 6 lorsque A est substitué en position 2 sur le noyau anthraquinonique, et en position 7 lorsque A est substitué en position 3.

Le paramètre d'ordre, mesuré dans un cristal liquide, du

colorant de formule (I) est généralement plus élevé lorsque Y = A que lorsque Y = H.

En ce qui concerne la longueur de la ou des chaîne(s) latérale(s), elle détermine en partie au moins la solubilité du composé de formule (I) et ne devrait par conséquent pas dépasser environ 24 atomes de carbone. Les substituants X ont chacun de préférence au maximum 10 atomes de carbone, mais lorsque plusieurs de ces groupes sont présents simultanément, le total des atomes de carbone ne dépasse en principe pas environ 24. Au-dessus, le composé (I) risque de ne pas être suffisamment soluble dans le cristal liquide et par conséquent inutilisable comme colorant pour celui-ci.

L'invention sera maintenant illustrée au moyen d'exemples dans lesquels les propriétés de deux composés de formule (I), respectivement No. (32) et (33) mentionnés dans le Tableau I ci-après ont été étudiées. Plus particulièrement, la solubilité et le paramètre d'ordre de ces composés ont été mesurés en utilisant les techniques connues suivantes:

— Mesure de la solubilité (par colorimétrie)

Une solution saturée de chaque composé (I) est préparée dans un cristal liquide, et la solution obtenue est filtrée. Puis, 100 µl du filtrat sont prélevés et dissous dans 50 cc de chloroforme.

Ensuite, la densité optique de chaque solution est mesurée

spectroscopiquement, et la concentration du colorant à saturation est déduite de cette mesure, le coefficient d'absorption étant connu dans le chloroforme.

Les résultats obtenus sont réunis sur le Tableau I ci-après.

À propos des valeurs données pour la solubilité, il faut relever que les solutions ont été considérées comme saturées lorsqu'elles contenaient des grains de colorant après chauffage en phase isotrope et agitation pendant 3 minutes.

— Détermination du paramètre d'ordre (S)

Une solution à 0,5% de chaque composé étudié dans un cristal liquide est introduite dans une cellule de verre de 30 µ d'épaisseur revêtue d'un film d'alignement ( $\text{SiO}_x$  évaporé tangentiellement en polyimide frotté). Puis la densité optique de chacune de ces solutions est mesurée à son maximum d'absorption en lumière polarisée d'une part lorsque la direction du polariseur est parallèle ( $D_{\parallel}$ ), d'autre part perpendiculaire ( $D_{\perp}$ ), à la direction d'alignement, et le paramètre d'ordre est calculé d'après la relation suivante:

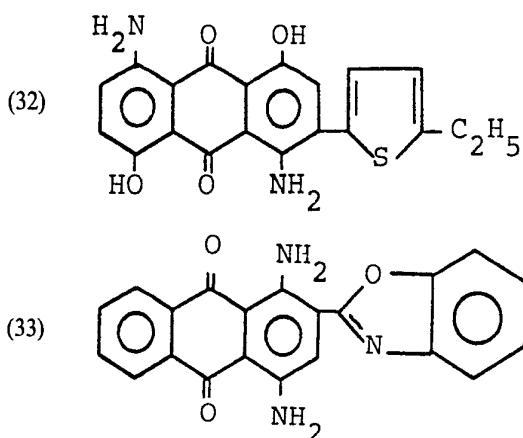
$$S = \frac{r - 1}{r + 2}$$

où r est le rapport dichroïque, correspondant au rapport  $\frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$ .

Les résultats obtenus ont également été reportés sur le Tableau I ci-après.

Tableau I Propriétés des composés de formule (I)

No. Composé (I)



N.B. Le cristal liquide (CL) dans lequel les mesures de solubilité et du paramètre d'ordre ont été effectuées et le «E7» de BDH Chemicals Limited.

50

Les composés de formule (I) utilisables comme colorants en solution dans des cristaux liquides pour dispositifs d'affichage peuvent être préparés par les méthodes conventionnelles de synthèse des composés anthraquinoniques décrites dans la littérature.

Dans la composition selon l'invention, on peut utiliser un seul type de cristal liquide ou de préférence un mélange de cristaux liquides tels que ceux commercialisés par exemple par BDH Chemicals Limited sous les références E3, E7, E8 et E9 et dont les compositions respectives sont mentionnées dans la demande de brevet européen publiée No. 78 300 487.2 ou par Hoffmann-La Roche sous les références ROTN-103 ou ROTN-404. Il s'agit de préférence de cristaux liquides nématiques à anisotropie positive ou négative, pouvant contenir ou non en plus un agent optiquement actif.

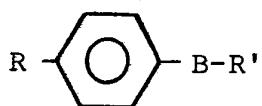
En outre, la composition selon l'invention peut comporter plusieurs colorants de formule (I) ou éventuellement d'autres

types de colorants anthraquinoniques, de même qu'un agent de cholestérisation et/ou un agent d'alignement. Comme agent cholestérique, on peut mentionner celui connu par BDH Chemicals Limited sous la référence «CB 15», qui est ajouté de préférence en une quantité d'environ 3% par rapport à la composition totale. Comme agent d'alignement destiné à disperser les molécules des cristaux liquides perpendiculairement aux parois du dispositif électro-optique, on peut utiliser environ 2% d'un surfactant, par exemple un monoester de sorbitol, le monolaurate de sorbitol convenant particulièrement bien.

Enfin, le colorant pléochroïque de formule (I) est présent en général dans la composition selon l'invention en une quantité correspondant à environ 0,5 à 5% de la composition totale, par exemple de préférence environ 1,5%.

Bien que les colorants de formule (I) possèdent les propriétés souhaitées dans tous les cristaux liquides commerciaux

usuels, il est avantageux d'adapter le substituant A de la formule (I) à la nature du cristal liquide utilisé. En effet, de nombreux cristaux liquides utilisés couramment ont la formule générale suivante,



où R et R' identiques ou différents sont une chaîne alkyle, alkoxylé ou un groupe polaire tel que  $-C\equiv N$ ; et B est un cycloalcané ou un hétérocycle.

Ainsi, on obtiendra des propriétés optimales, tant au point de vue du paramètre d'ordre du colorant qu'à sa solubilité en associant un colorant (I) à un cristal liquide de formule ci-dessus, où A est B sont identiques.