



(19) RU⁽¹¹⁾ 2 120 651⁽¹³⁾ C1
(51) МПК⁶ G 02 F 1/13

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96107430/25, 15.04.1996

(46) Дата публикации: 20.10.1998

(56) Ссылки: SU 697950 A, 15.11.79. WO 94/28073 A, 08.12.94. SU 2013794 C1, 30.05.94. US 3930716 A, 06.01.76.

(71) Заявитель:

Хан Ир Гвон (RU)

(72) Изобретатель: Хан И.Г.(RU),

Бобров Ю.А.(RU), Быков В.А.(RU), Игнатов Л.Я.(RU), Лазарев П.И.(RU)

(73) Патентообладатель:

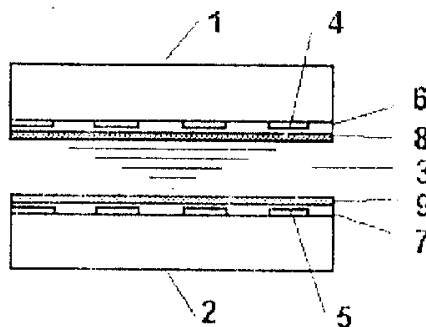
Поларайзер Интернэшнл, ЛЛСи (US)

(54) ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОРНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

(57) Реферат:

Изобретение относится к устройствам отображения информации и может быть использовано, например, в плоских дисплеях, оптических модуляторах, матричных системах световой модуляции и т.п. Задачей настоящего изобретения является повышение качества ЖК индикаторного элемента, создание ЖК индикаторного элемента отражательного типа и на супервистэффекте с расположением всех необходимых оптических слоев на внутренних сторонах пластин. Жидкокристаллический индикаторный элемент содержит слой ЖК, размещенный между первой и второй пластинами с электродами, поляризующими и ориентирующими слоями, размещенными на внутренних сторонах пластин, при этом поляризующее покрытие (ПП) состоит из анизотропно поглощающего слоя молекул органического красителя, способного к образованию жидкокристаллической фазы. На внутренних сторонах пластин формируют диффузно отражающее покрытие, которое может являться одновременно электродом,

двулучепреломляющий слой, который может быть сформирован на обеих пластинах или только на второй пластине, слой из цветных элементов, который расположен между поляризующим покрытием и пластиной. ПП может быть выполнено в виде поляризующих элементов, различающихся цветом и/или направлением оси поляризации. 1 с. и 16 з.п. ф-лы, 6 ил.



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 120 651** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **G 02 F 1/13**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96107430/25, 15.04.1996

(46) Date of publication: 20.10.1998

(71) Applicant:
Khan Ir Gvon (RU)

(72) Inventor: Khan I.G.(RU),
Bobrov Ju.A.(RU), Bykov V.A.(RU), Ignatov
L.Ja.(RU), Lazarev P.I.(RU)

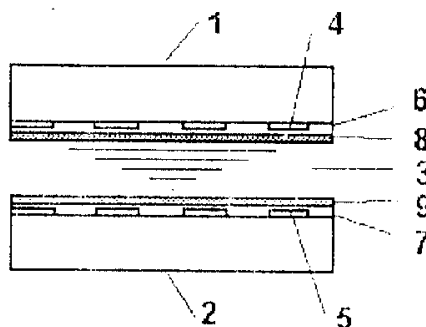
(73) Proprietor:
Polarajzer Internehshnl, LLSi (US)

(54) **LCD INDICATOR**

(57) Abstract:

FIELD: flat displays, optical modulators, matrix systems of light modulation. SUBSTANCE: device has liquid-crystal layer which is located between first and second plates with electrodes, polarizing and orienting layers, which are located on inner sides of plates. Polarizing cover consists of layer of organic paint which has anisotropic absorbing capacity and provides generation of liquid-crystal phase. Inner sides of plates are covered with diffuse reflecting layer which simultaneously serves as electrode, double refraction layer, which may cover both plates or only second plate, layer of color elements which is located between polarizing layer and plate. Polarizing cover may have polarizing elements which differ in color and/or direction of polarization axis. EFFECT:

increased quality, manufacturing of reflecting LCD indicator and super-twist indicator which optical layers are located on inner sides of plates. 17 cl, 6 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к устройствам отображения информации, в частности к жидкокристаллическому (ЖК) индикаторному элементу, и может быть использовано в средствах индикаторной техники различного назначения, например: плоских дисплеях, оптических модуляторах, матричных системах световой модуляции и т.п.

Известны устройства, выполненные в виде плоской кюветы, образуемой из двух параллельных стеклянных пластин, на внутренних поверхностях которых нанесены электроды из оптически прозрачного электропроводящего материала, например двуокиси олова. Поверхность пластин с электродами подвергают специальной обработке, которая обеспечивает заданную однородную ориентацию молекул жидкого кристалла (ЖК) у поверхности пластин и в объеме пленки ЖК. При гомогенной ориентации большие оси молекул жидкого кристалла у поверхности пластин расположены параллельно направлениям ориентации, которые обычно выбирают взаимно-перпендикулярными. После сборки кюветы ее заполняют ЖК, который образует слой толщиной 5-20 мкм, являющийся активной средой и изменяющей свои оптические свойства (угол вращения плоскости поляризации) под действием электрического напряжения. Изменение оптических свойств регистрируется в скрещенных поляризаторах, которые обычно наклеиваются на внешних поверхностях кюветы [1].

Используемые при этом поляризаторы, основанные на пленках поливинилового спирта (ПВС), окрашенного парами иода или дихроичными красителями, обладают низкой механической прочностью и поэтому требуют специальных мер по защите от механических повреждений, которые усложняют и удорожают ЖК устройства. В результате поляризатор представляет собой сложную систему, которая содержит до 10 слоев:

1. защитная пленка
2. слабый адгезив
3. первая несущая пленка
4. слой адгезива
5. поляризующая пленка
6. слой адгезива
7. вторая несущая пленка
8. адгезив
9. силиконовый слой
10. пленка подложки

При наклеивании поляризатора удаляется силиконизированная пленка (слои 9 и 10), а при сборке ЖК дисплея защитная пленка с клеем (слои 1 и 2) удаляется и может быть заменена защитным стеклом. В результате после сборки ЖК-индикатор представляет собой устройство, состоящее из более чем 20 слоев. При этом необходимо отметить, что повреждение хотя бы одного из слоев поляризатора делает его непригодным для изготовления ЖК ячейки [2].

Одним из способов защиты поляризаторов от механических повреждений является размещение их внутри кюветы. С этой целью после изготовления пластин кюветы и нанесения прозрачных электродов на пластины наносят раствор полимера, например поливинилового спирта, который может содержать иод или дихроичный краситель. Затем раствор полимера

подвергают деформации сдвига, например, с помощью ракеля, который продвигают вдоль поверхности пластин. При этом линейные полимерные молекулы выстраиваются вдоль движения ракеля. После удаления растворителя образующаяся ориентированная пленка ПВС, содержащая иод или дихроичный краситель, может служить одновременно и поляризатором и ориентантом ЖК. Затем производят сборку кюветы, заполнение ее ЖК и герметизацию. Поляризатор оказывается при этом внутри ячейки и тем самым защищается от внешних механических воздействий [3].

Недостатками данного устройства являются:

а). Низкая термостабильность, обусловленная использованием для изготовления поляризатора поливинилового спирта или других виниловых полимеров, а для прокрашивания - иода;

б). Использование для прокрашивания полимерной пленки иода, который растворим в ЖК, приводит к уменьшению контрастности и многократному увеличению энергопотребления, что снижает срок службы устройства.

Наиболее близким по технической сущности является известное устройство, в котором поляризаторы расположены внутри ЖК-индикатора [4]. Для формирования поляризатора на внутреннюю поверхность пластин после изготовления прозрачных электродов наносят гель дихроичного красителя с концентрацией 1-30 мас. %, который затем ориентируют механическим способом, например методом центрифугирования, что обеспечивает получение тонкой пленки красителя с требуемой толщиной. После удаления растворителя на поверхности пластины образуется тонкая пленка молекулярно ориентированного слоя красителя, которая служит одновременно и поляризатором и матрицей для гомогенной ориентации ЖК и поэтому, так же как в случае устройства [3], отпадает необходимость в дополнительном нанесении ориентирующего слоя. Из полученных таким образом пластин стандартным образом собирают ЖК-индикатор, заполняют его необходимым жидким кристаллом и герметизируют.

В качестве дихроичных красителей используют красители из ряда азоксисоединений, имеющих анизотропное строение молекул, например хризифенин, бриллиантовый желтый, прямой синий 14 и т.п.

Известное устройство [4] обладает более высокой термостабильностью по сравнению с устройством [3], поскольку поляризатором является пленка, состоящая только из красителя, который обладает более высокой термоустойчивостью по сравнению с виниловыми полимерами.

Однако данное решение имеет ряд существенных недостатков:

а) красители, используемые для формирования поляризующих покрытий, относятся к классу азокрасителей, которые обладают низкой термо- и светостойкостью;

б) растворы красителей обладают недостаточной смачиваемостью поверхности и ярко выраженными вязко- упругими реологическими свойствами, что существенно

затрудняет получение однородных поляризующих покрытий;

в) в предложенной конструкции ЖК-ячейки из-за различия поверхностных свойств материалов прозрачного электрода и подложки, а также из-за рельефа, образуемого прозрачным электродом, возникает разориентация поляризующего покрытия на контурной границе прозрачного электрода;

г) в предложенном ЖК-устройстве для реализации отражательного варианта необходимо располагать отражатель на внешней стороне пластины, что значительно обесценивает преимущества ячейки с внутренним расположением поляризующих слоев;

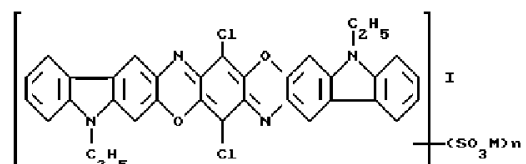
д) предложенная конструкция не позволяет реализовать вариант ЖК-индикатора на супертвист эффекте.

Задачей настоящего изобретения является повышение качества ЖК-индикаторов, создание ЖК-индикаторов отражательного типа и на супертвист эффекте с расположением всех необходимых оптических слоев на внутренних сторонах пластин.

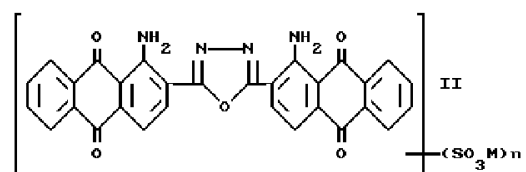
Поставленная задача решается благодаря тому, что:

а) в качестве внутренних поляризаторов используют тонкую пленку молекулярно-ориентированного слоя дихроичных красителей - поляризующего покрытия (ПП);

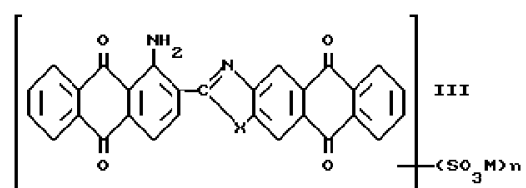
б) для формирования ПП используют лиотропную жидкокристаллическую композицию на основе органических красителей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы, например формулы I-X, которые обеспечивают высокую термо- и светостойкость поляризаторов;



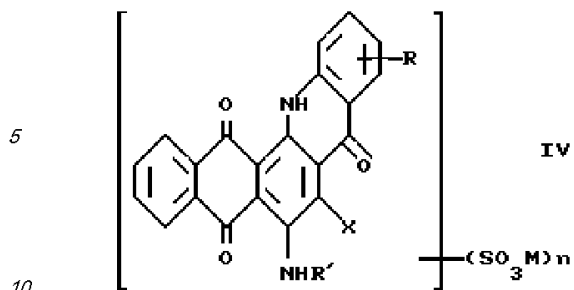
где
n = 2-4, M - cation



где
n = 2, M - cation



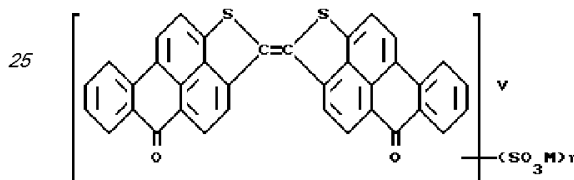
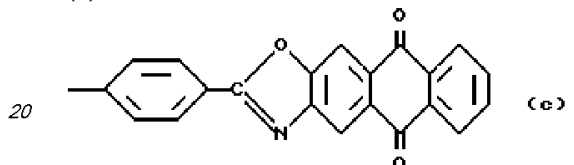
где
n = 2-3



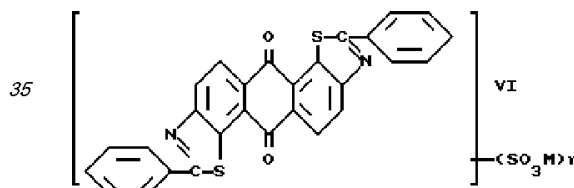
где
R=H, CF₃; X=H, Br, SO₃M; n = 1-3;
R'=H(a); R''=H,Cl



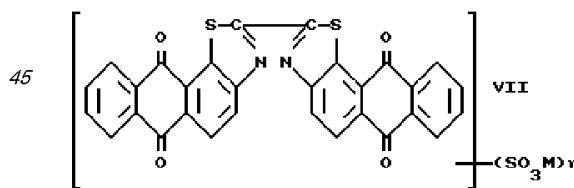
(b);



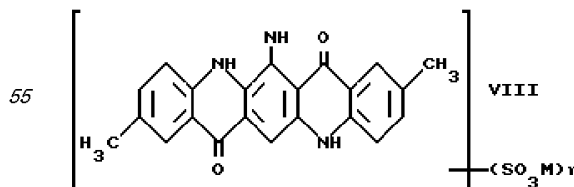
где
n = 2-4, M - cation



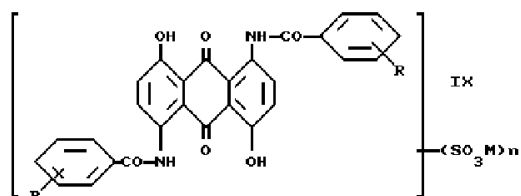
где
n = 2, M - cation



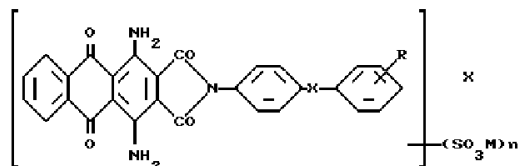
где
n = 2, M - cation



где
n = 2-3, M - cation



где
R=H, Cl, Alk, OAlk; n = 2, M - cation



где
R=H, OAlk, NHR'; Cl, Br;
X=O, NH, CH2; n = 2, M - cation

в) отражательный слой формируется на внутренней поверхности пластины;

г) для цветовой компенсации в ячейке на основе супертвист-нематика на ПП формируется двулучепреломляющая непоглощающая пленка с заданной оптической толщиной;

д) на внутренних сторонах пластины формируются дополнительные защитные и выравнивающие слои.

В состав ЛЖК композиции при формировании ПП помимо красителей дополнительно вводят:

а) модифицирующую добавку, которая регулирует адгезив ПП к основе и оказывает пластифицирующее воздействие на ПП. В качестве добавки могут быть использованы:

- малолетучие низко- и высокомолекулярные соединения, содержащие различные функциональные группировки (ОН, СООН, CONH₂, NH, CHO, СО и др.), например пентаэритрит, янтарный альдегид, гидроксикарбоновые кислоты, полиэтиленгликоль (ПЭГ), полиакриловая кислота (ПАК), полиакриламид (ПАА), полиэтиленимин (ПЭИ), полиэтиленполиамины, полипропиленгликоль (ППГ) и их сополимеры и т.п.;

- различные лаки, связующие и клеевые композиции, в том числе элементоорганические, например кремнийорганический лак марки "КО";

- жидкокристаллические полимеры, например, поли-п-бензамид, поли-п-фенилентерефталимид, эфиры целлюлозы (гидроксипропил или этилпроизводные).

б) поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое обеспечивает смачиваемость поверхности подложки;

в) дополнительное введение в состав ЛЖК антиоксиданта или ингибитора повышает устойчивость ПП к воздействию света и высокой температуры, а также действию окислителей, лаков и клеев.

Все это позволяет улучшить качество ПП и их эксплуатационные характеристики.

Различные виды заявляемых ЖК-индикаторных элементов показаны на фиг. 1-6. На фиг. 1 схематически изображен ЖК-индикатор пропускающего типа на основе обычного твист-нематика, на фиг. 2 - схематическое изображение ЖК-индикатора пропускающего типа на основе обычного

твист-нематика с другим расположением поляризующего слоя и электродов, на фиг. 3 - схематическое изобретение ЖК-индикатора отражающего типа на основе обычного нематика и на фиг. 4 - схематическое изображение ЖК-индикатора пропускающего типа на основе супертвист-нематика, на фиг. 5 - схематическое изображение ЖК-индикатора с эффектом переключения цвета и на фиг. 6 - схематическое изображение матричного цветного индикатора.

Изображенный на фиг. 1 ЖК-индикатор состоит из двух пластин 1 и 2, которые могут быть изготовлены из стекла, пластика или другого жесткого или гибкого прозрачного материала. На внутренние поверхности этих пластин, обращенные к слою нематического жидкого кристалла 3, нанесены прозрачные электроды 4, 5. Поверх прозрачных электродов нанесены изолирующие пленки 6, 7 из полимера или другого материала, которая сглаживает рельеф и придает всей поверхности пластины однородные свойства. Поверхности этих пленок можно придать направленную анизотропию путем натирания или другим образом для обеспечения лучшей ориентации молекул поляризующих покрытий 8, 9, которые наносятся на эти пленки и ориентированы своей осью на пластинах 1 и 2 взаимно перпендикулярно. При этом поляризующие покрытия сами являются ориентантами для молекул нематического жидкого кристалла.

На фиг. 2 показан другой вариант пропускающего ЖК-индикатора, в котором на поверхность пластин 1 и 2 вначале нанесены поляризующие покрытия 8, 9, защищенные пленками 6, 7, и потом уже размещены прозрачные электроды 4, 5. Поверх электродов наносятся пленки 10, 11, ориентирующие нематик. В этой конструкции обеспечивается требуемая для поляризующего покрытия ровность поверхности и его изоляция от слоя жидкого кристалла, что гарантирует непопадание в него ионов или молекул других веществ, которые могут содержаться в поляризующем покрытии.

В отражательном варианте ЖК-индикатора (фиг. 3) вторая пластина может быть как из прозрачного, так и непрозрачного материала, например из кристаллического кремния. На ней формируется диффузно отражающий слой 12. Отражающий слой может быть получен нанесением на алюминиевое зеркало пленки полимера, содержащего частицы произвольной или определенной формы и размера с показателем преломления, отличным от показателя преломления полимера, нанесением пленки полимера, содержащей взвесь алюминиевой пудры или другого материала, хорошо отражающего свет, или созданием рельефа на поверхности пластины, на который затем наносится отражающий слой 12, например пленка алюминия. Рельеф можно формировать путем обработки поверхности абразивным материалом, гравирования, тиснения, нанесения полимерной пленки, содержащей частицы определенной формы и размера, или селективного травления через маску поверхности самой пластины или нанесенной на нее пленки полимера или другого материала. Пленка алюминия может

одновременно служить сплошным электродом. Вытравливая методами фотолитографии узкую полосу алюминия по заданному контуру шириной 10-100 мкм, можно получить электроды необходимой конфигурации, например матрицы прямоугольников для плоских матричных экранов дисплеев, сохраняя общий отражательный фон по всему рабочему полю индикатора. Поляризующее покрытие наносится непосредственно на отражающее покрытие или выравнивающий и изолирующий подслой, который формируют на отражателе.

Если отражающий слой по каким-либо причинам нельзя использовать в качестве электрода или он изготовлен из непроводящего материала, то в этом случае электроды наносят на изолирующий подслей или непосредственно на отражатель. В качестве изолирующего слоя можно использовать полимерную пленку, окись алюминия, окись кремния или другие диэлектрические материалы. При этом поляризующее покрытие может быть нанесено как на отражатель, так и на электроды.

Для цветовой компенсации в пропускающем варианте ЖК-индикаторов с сильно закрученным нематиком 3 вводится дополнительный оптически анизотропный слой 13 с заданной оптической толщиной, размещенный на второй пластине (фиг. 4). Он может быть расположен непосредственно на поляризующем покрытии 9 или на слоях 7, 5 или 11 (фиг. 2), нанесенных на него. Оптически анизотропный слой формируется путем нанесения пленки полимера или ЖК-полимера с ориентацией молекул в заданном направлении под действием электромагнитных сил или за счет механического растяжения во время нанесения слоя или после его нанесения. Кроме этого возможно использование фотоанизотропного материала, который позволяет получать анизотропные пленки с определенными разностью оптического хода и направлением осей эллипсоида двойного лучепреломления путем фотополимеризации материала пленки поляризованным светом [5].

В отражательном варианте ЖК-индикатора с супертвист нематиком может потребоваться два дополнительных оптически анизотропных слоя, расположенных на обеих пластинах между поляризаторами. Они могут быть нанесены непосредственно на поляризующие покрытия или на слои, нанесенные на них.

Используя методы фотолитографии или печатную технику нанесения красителей и применяя красители разных цветов, можно получить поляризующий слой, который имеет области с различной окраской, что расширяет информационные и эргономические возможности индикатора. Свойство переключателя цвета придает ЖК-индикатору и нанесение на одну из пластин ПП нейтрального серого цвета, а на другую - двух ПП 9 и 9' (фиг. 5) непосредственно одно на другое или через разделяющий их непоглощающий слой 14. При этом ПП 9 и 9' имеют разный цвет и взаимно перпендикулярное направление осей поляризации.

Расположение поляризующих элементов

внутри ячейки позволяет реализовать и цветной вариант матричного ЖК-индикатора (фиг. 6). В одном из вариантов ПП наносится непосредственно на цветную матрицу 15, которая расположена на матрице прозрачных электродов 5, или на подслей 7.

Цветная матрица или рисунок могут быть изготовлены путем напыления через фоторезистивную маску с селективным прокрашиванием слоя полимера соответствующим красителем или нанесением слоя красителя методом трафаретной печати или другими способами печати. Очевидно, что расположение поляризатора и цветной матрицы относительно друг друга не принципиально и определяется технологическими факторами нанесения слоев.

Принцип действия ЖК-индикатора с поляризующими элементами, расположенными внутри ячейки, рассмотрим на примере пропускающего варианта ЖК-индикатора на основе закрученного на 90° нематика (фиг. 1). Неполяризованный световой поток падает на индикатор со стороны первой пластины. После прохождения через подложку 1 прозрачный электрод 4 и выравнивающий подслей 6 свет поляризуется при прохождении через поляризующее покрытие 8. Если напряжение на электродах отсутствует, поляризованный свет проходит через слой жидкого кристалла 3, поворачивая свою плоскость поляризации на 90°, и проходит без ослабления через второй поляризующий слой 9, подслей 7, прозрачный электрод 5 и пластину 2. При этом область электродов будет выглядеть светлой. При подаче напряжения на электроды под действием электрического поля закрученная форма нематика переходит в гомеотропную, в которой оптическая ось нематика ориентируется перпендикулярно плоскости пластин 1 и 2, и он перестает вращать плоскость поляризации проходящего через него света. Это означает, что при прохождении света через слой нематика заданное поляризатором 8 направление плоскости поляризации света не изменится и будет на выходе из нематика 3 перпендикулярно направлению поляризации второго поляризатора 9. При прохождении света через поляризатор 9 свет поглощается и эта область будет на просвет выглядеть темной. В тех областях индикатора, где нет электродов, всегда сохраняется закрученная форма нематика и эти области выглядят всегда светлыми.

Так как при отражении света направление плоскополяризованного света не изменяется, в отражательном типе индикаторов принцип действия сохраняется таким же. Разница заключается только в том, что свет не проходит через подложку 2, а через все оставшиеся элементы проходит два раза.

В случае ЖК-индикатора на основе супертвист-нематика (фиг. 4) свет, плоскополяризованный первым поляризатором 8, проходит через сильно закрученный нематик и преобразуется в эллиптически поляризованный. При этом он приобретает определенную окраску из-за зависимости оптической разницы хода от длины волны. Оптически анизотропный слой компенсирует окраску проходящего через него света так, что на выходе из ячейки он

становится неокрашенным или наоборот позволяет получить нужную окраску за счет соответствующей исходной ориентации осей ПП относительно друг друга и анизотропного слоя и толщины анизотропного слоя. При подаче напряжения на электродные элементы жидкий кристалл преобразуется из закрученного состояния в одноосное и перестает вращать плоскость поляризации света. Поэтому свет проходит через него без изменения направления плоскости поляризации. При прохождении через анизотропный слой свет приобретает круговую или эллиптическую поляризацию и после выхода через второй поляризующий слой имеет окраску, дополнительную к окраске в невключенном состоянии.

Действие переключателя света поясняется на фиг. 5. После прохождения через первый поляризующий слой 8 свет в невключенном режиме проходит через нематик с поворотом плоскости поляризации на 90° и проходит поляризующий слой 9', ось которого ориентирована перпендикулярно оси первого поляризующего покрытия 8 и поглощается вторым слоем дихроичного поляризатора 9, направление оси поляризации которого перпендикулярно оси слоя 9'. При включении ячейки направление плоскости поляризации света при прохождении через ЖК не изменяется и свет поглощается дихроичным поляризатором 9' и окрашивается в другой цвет.

В случае матричного цветного ЖК-индикатора (фиг. 6) свет проходит при невключенном элементе через поляризатор 8, через ЖК, через второй нейтральный поляризатор 9 и селективно поглощается красителем 14. Элемент при этом выглядит окрашенным в соответствующий цвет. При включении элемента свет поляризуется поляризатором 8, проходит без поворота плоскости поляризации через слой ЖК и блокируется поляризатором 9. В результате этот элемент выглядит темным.

Существенным отличием настоящего изобретения является применение для изготовления ЖК-устройств, разновидности которых не ограничиваются перечисленными выше вариантами поляризаторов, основанных на органических красителях, способных к образованию ЛЖК-фазы, что позволяет получать на их основе стабильные ЛЖК-композиции. При нанесении таких композиций на поверхность пластин (из стекла или полимерного материала) при одновременном механическом ориентировании с последующим удалением растворителя образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), которое не только обеспечивает эффективную поляризацию проходящего света, но и служит ориентантом ЖК.

Высокая термостабильность предлагаемого устройства обеспечивается за счет использования красителей, которые способны к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы и обладают также и высокой светостойкостью, которая может быть дополнительно увеличена за счет введения в ЛЖК-композицию при изготовлении поляризатора антиоксиданта или ингибитора.

Варьированием красителей в

ЛЖК-композиции можно создавать ЖК-устройства с различным цветом, в том числе и серым. Серый цвет может быть получен также и при послойном нанесении ПП желтого, красного и синего цветов при формировании поляризаторов на пластинах кюветы.

Использование ЛЖК-композиций для формирования поляризаторов дает возможность изготавливать как монохромные, так и цветные ЖК-индикаторы и дисплеи. Для этой цели могут быть использованы различные способы нанесения ПП при формировании поляризаторов, например, методом глубокой печати или флексо-печати на полиграфическом оборудовании.

Для достижения высокой контрастности изображения в предлагаемом устройстве, предназначенном для изготовления дисплеев высокого разрешения, можно использовать при формировании поляризаторов дополнительных ориентирующих и просветляющих слоев, которые можно наносить на том же самом оборудовании, что и ПП.

Применение в качестве поляризаторов поляризующих покрытий не исключает использование традиционных пленочных поляризационных пленок, в частности иодных поляризаторов на основе ПВС. Например, комбинация внутреннего ПП, нанесенного на 1-ю пластину с иодным отражательным или пропускающим поляризатором, наклеенным на внешнюю сторону второй пластины, позволяет создать устройство, имеющее высокую контрастность изображения и не требующее дополнительного стекла, которое обычно используется для защиты поляризатора, наклеенного на внешнюю сторону первого стекла.

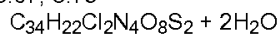
Кроме того, с использованием поляризующих покрытий могут быть изготовлены ЖК-индикаторные элементы с внешним расположением поляризаторов. Для этого ПП наносится на прозрачную изотропную полимерную пленку, после чего полученный пленочный поляризатор наклеивается на внешнюю сторону пластин. При этом необходимо отметить, что полученное ЖК-устройство содержит гораздо меньше слоев по сравнению с ЖК-устройством с традиционными поляризаторами на основе пленок ПВС.

Экспериментальная часть

Пример 1. Синтез красителя формулы I, n = 2.

5 г Пигмента фиолетового диоксазинового (С.И. 51319 Pigment violet 23) растворяют в 25 мл моногидрата и размешивают при $20-25^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до концентрации серной кислоты 50%, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 17% соляной кислотой до отсутствия в промывке сульфат-анионов и сушат. Получают 6.4 г красителя I, n = 2.

Найдено, %: Cl 8.92, 9.12; N 6.89, 6.99; S 8.67, 8.73



Вычислено, %: Cl 9.03; N 7.13; S 8.16

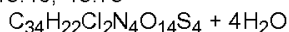
Изготовление жидкого кристалла и формирование на его основе поляризующего слоя осуществляют по известной методике [6].

Пример 2. Синтез красителя формулы I, n

= 4.

5 г Пигмента фиолетового диоксазинового (C.I. 51319 Pigment violet 23) растворяют в смеси 15 мл 15-20% олеума с 10 мл хлорсульфоновой кислоты, нагревают до 50 °C и выдерживают при 50-60°C в течение 3 часов. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 16% соляной кислотой до отсутствия в промывке сульфат-анионов и сушат. Получают 6,8 г красителя.

Найдено, %: Cl 6.88, 6.97; N 5.34, 5.60; S 13.46, 13.73

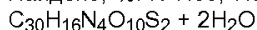


Вычислено, %: Cl 7.22; N 5.71; S 13.06

Пример 3. Синтез красителя формулы II, n = 2.

5 г Красителя формулы II, n = 0 растворяют в смеси 10 мл 20% и 15 мл хлорсульфоновой кислоты, реакционную массу нагревают до 80°C и выдерживают при 80-90°C в течение 8-10 часов. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до получения 50% серной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 16% соляной кислотой, затем смесью вода - изопропанол (1: 1) до отсутствия в промывке сульфат- и хлор-анионов и сушат. Получают 6,3 г красителя формулы II, n = 2.

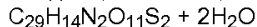
Найдено, %: N 7.88, 7.96; S 9.48, 9.66



Вычислено, %: N 8.09; S 9.26

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы III, X = O, n = 0 (C.I. 67000) получают краситель формулы III, X = O, n = 2.

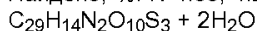
Найдено, %: N 3.86, 4.01; S 9.58, 9.82



Вычислено, %: N 4.20; S 9.62

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы III, X = S, n = 0 (C.I. 67100) получают краситель формулы III, X = S, n = 2.

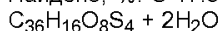
Найдено, %: N 4.00, 4.25; S 14.43, 14.69



Вычислено, %: N 4.10; S 14.09

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы V, n = 0 (C.I. 70305) получают краситель формулы V, n = 2.

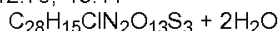
Найдено, %: S 17.56, 17.80



Вычислено, %: S 17.31

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы IV, R = H, R'=(b, X=Cl), Y=SO₃M, n = 0 получают краситель формулы IV, R = H, R' = (b, X = Cl), Y=SO₃M, n = 2, M=H.

Найдено, %: Cl 4.80, 5.03, N 3.51, 3.87; S 12.70, 13.11



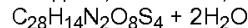
Вычислено, %: Cl 4.70, N 3.71; S 12.74

Пример 4. Синтез красителя формулы VI, n = 2.

5 г Красителя формулы VI, n = 0 растворяют в 25 мл 5-10% олеума и нагревают при 70-80°C в течение 4 часов. По окончании выдержки реакционную массу охлаждают и разбавляют водой до концентрации серной кислоты 60%. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают концентрированной соляной кислотой до отсутствия в промывке сульфат-анионов и сушат. Получают 6,8 г

красителя VI, n = 2.

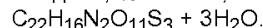
Найдено, %: N 3.99, 4.23; S 18.79



Вычислено, %: N 4.18; S 19.12

5 Аналогичным образом сульфированием 2,9-диметилхиакридона получают краситель формулы VIII, n = 3.

Найдено, %: N 4.35, 4.61; S 15.11, 15.43.



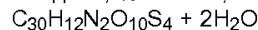
Вычислено, %: N 4.41; S 15.16.

10 Пример 5. Синтез красителя формулы VII, n = 2.

5 г Красителя формулы VII, n = 0 (C.I. 70400) растворяют в 50 мл 20-45% олеума, добавляют 0.03 г сульфата ртути и нагревают до 100°C и выдерживают при 95-105°C в течение 8 часов. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до концентрации серной кислоты 50% и добавляют 25 г хлористого натрия.

15 Полученную суспензию нагревают до 75°C и фильтруют. Осадок промывают 12% раствором хлористого натрия, затем 16% соляной кислотой и изопропиловым спиртом до отсутствия в промывке сульфат-анионов и сушат. Получают 6,0 г красителя формулы VII, n = 2.

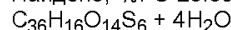
25 Найдено, %: N 3.89, 4.00; S 17.34, 17.66



Вычислено, %: N 3.88; S 17.74

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы V, n = 0 (C.I. 70305) получают краситель формулы V, n = 4.

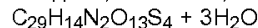
30 Найдено, %: S 20.09, 20.33



Вычислено, %: S 20.53

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы III, X=S, n = 0 получают краситель формулы III, X=S, n = 3.

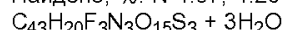
35 Найдено, %: N 3.46, 3.71; S 16.70, 16.83



Вычислено, %: N 3.59, S 16.43

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы IV, R = CF₃, R' = (c), Y= H, n = 0 получают краситель формулы IV, R = CF₃, R' = (c), Y=H, n = 3.

40 Найдено, %: N 4.07, 4.26; S 9.69, 9.82



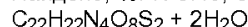
Вычислено, %: N 4.10; S 9.38

45 Пример 6. Синтез красителя формулы VIII, n = 2.

5 г 2,9-Диметилхиакридона (C. I.) в 25 мл 6-10% олеума нагревают при 45-55°C в течение 3 часов. По окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до концентрации серной кислоты 55%, добавляют 20 г хлористого натрия.

Полученную суспензию нагревают до 50°C и фильтруют. Осадок растворяют в воде, нейтрализуют водным аммиаком до pH 5-6, к полученному раствору прибавляют равный объем изопропилового спирта и оставляют стоять на 2-4 часа. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают смесью вода-изопропиловый спирт и сушат. Получают 5,4 г красителя формулы VIII, n = 2, M = NH₄.

60 Найдено, %: N 9.45, 9.89; S 11.11, 11.43



Вычислено, %: N 9.82; S 11.24

Пример 7. Синтез красителя формулы IX, R=OCH₃.

5 г Красителя формулы IX, n = 0 растворяют в 50 мл 15-20% олеума нагревают

при 120-130°C в течение 5-7 часов до получения водорастворимой пробы, по окончании выдержки реакционную массу разбавляют водой до концентрации серной кислоты 50%, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 17% серной кислотой до отсутствия в промывке сульфат-анионов, затем изопропиловым спиртом и сушат. Получают 6,3 г красителя формулы IX, R=OCH₃, n = 2, M = H.

Найдено, %: N 3.65, 3.96; S 8.76, 9.05

C₃₀H₂₂N₂O₁₄S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 3.81; S 8.73

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы IX, R=H, n = 0 получают краситель формулы IX, R=H, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 3.97, 4.08; S 9.61, 9.88

C₂₈H₁₈N₂O₁₂S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 4.15; S 9.50

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы IX, R=Cl, n = 0 получают краситель формулы IX, R=Cl, n = 2, M=H.

Найдено, %: Cl 9.49, 9.63; N 3.65, 3.78; S 8.71, 8.97

C₂₈H₁₆Cl₂N₂O₁₂S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: Cl 9.54; N 3.77; S 8.62

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы IX, R=CH₃, n = 0 получают краситель формулы IX, R=CH₃, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 4.05, 4.11; S 9.42, 9.69

C₃₀H₂₂N₂O₁₂S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 3.99; S 9.13

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=H, X=O, n = 0 получают краситель формулы X, X=O R=H, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 5.99, 6.17; S 9.67, 9.81

C₂₈H₁₇N₃O₁₁S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 6.26; S 9.55

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=OC₂H₅, X=O, n = 0 получают краситель формулы X, R=OC₂H₅, X=O, M=H, n = 2.

Найдено, %: N 5.49, 5.66; S 8.90, 9.31

C₃₀H₂₁N₃O₁₂S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 5.87; S 8.96

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=OCH₃, X=NH, n = 0 получают краситель формулы X, R=OCH₃, X=NH, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 7.60, 7.91; S 9.23, 9.58

C₂₉H₂₀N₄O₁₁S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 8.00; S 9.15

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=NH₂, X=CH₂, n = 0 получают краситель формулы X, R=NH₂, X=CH₂, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 7.59, 7.80; S 9.51, 9.67

C₂₉H₂₀N₄O₁₀S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 8.18; S 9.37

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=Br, X=NH, n = 0 получают краситель формулы X, R=Br, n = 2, M=H.

Найдено, %: Br 10.31, 10.46; N 7.13, 7.42; S 8.50, 8.68

C₂₈H₁₇BrN₄O₁₀S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: Br 10.66; N 7.48; S 8.55

Аналогичным образом, сульфированием красителя формулы X, R=NHCH₃, X=NH, n = 0 получают краситель формулы X,

R=NHCH₃, X=NH, n = 2, M=H.

Найдено, %: N 10.13, 10.32; S 9.40, 8.58

C₂₉H₂₂N₅O₁₀S₂ + 2H₂O

Вычислено, %: N 10.00; S 9.15

Источники информации:

1. Л.К. Вистинь, ЖВХО, 1983, том XXVII, вып. 2, с. 141-148.

2. А.Е. Perregaux, SPIE, 1981, Vol. 307, p. 70-75.

3. Пат. США No 3,941,901, кл. 350-160, опубл. 1976.

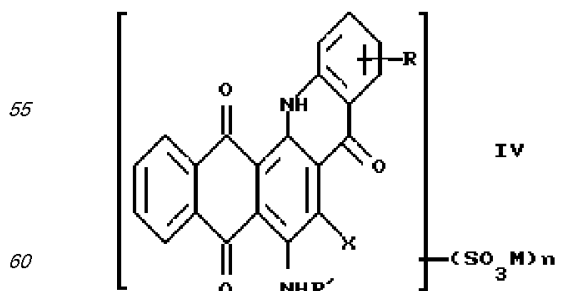
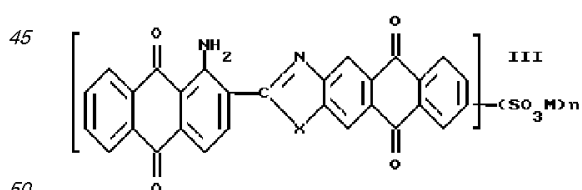
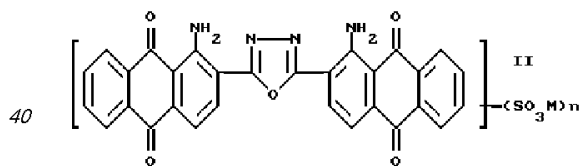
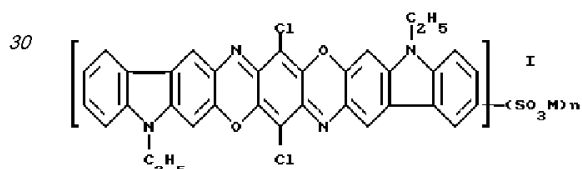
4. А.С. No 697,950, кл. G 02 F 1/13, прототип.

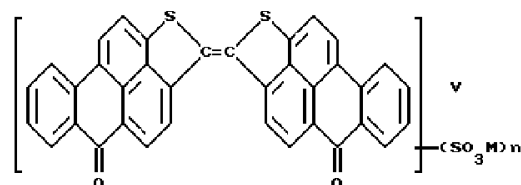
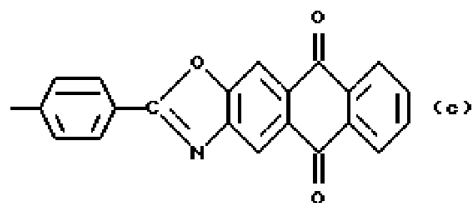
5. Пат. РФ No 2,013,794, кл. G 02 F 1/13, опубл. 1994.

6. Заявка PCT/US 94/05493, опубл. 08.12.94.

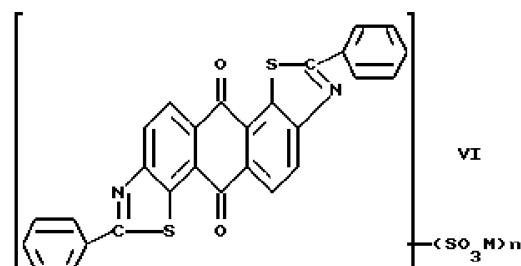
Формула изобретения:

1. Жидкокристаллический (ЖК) индикаторный элемент, содержащий слой жидкого кристалла, размещенный между первой и второй пластиной с электродами, ориентирующие слои и поляризаторы, по крайней мере один из которых расположен на внутренней поверхности одной из пластин, отличающийся тем, что по крайней мере один из поляризаторов выполнен в виде молекулярно ориентированного слоя, способного к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы дихроичного красителя формул I-X или их смеси:

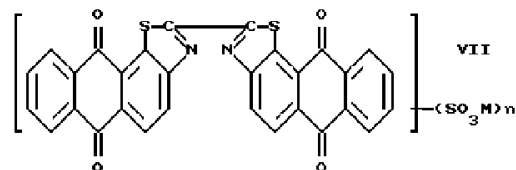




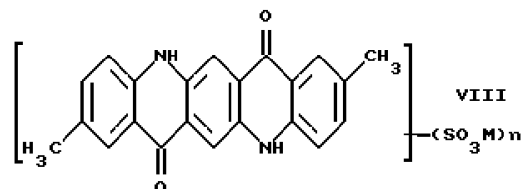
где $n = 2-4$, M - cation;



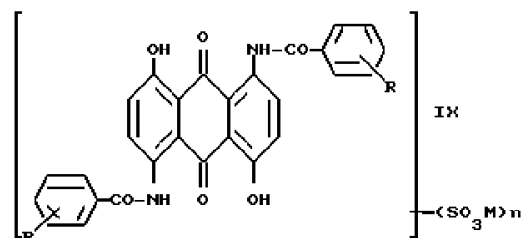
где $n = 2$, M - cation;



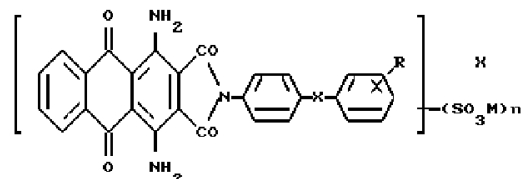
где $n = 2$, M - cation;



где $n = 2-3$, M -cation;



где $R = H, Cl, Alk, OAlk$, $n = 2$, M - cation;



где $R = H, OAlk, MHR; Cl, Br; X = O, NH, CH_2$; $n = 2$, M - cation.

2. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере одна из пластин изготовлена из стекла, жесткого или гибкого пластика или другого прозрачного жесткого или гибкого материала.

5 3. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что одна из пластин изготовлена из непрозрачного жесткого или гибкого материала, например кристаллического кремния.

10 4. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что на внутренней стороне одной из пластин сформировано диффузно отражающее покрытие.

5 5. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что диффузно отражающий слой является одновременно электродом.

15 6. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что диффузно отражающий слой выполнен в виде пленки алюминия, нанесенной на поверхность пластины или подслоя из полимера или другого материала, на которой сформирован рельеф необходимой формы.

20 7. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что диффузно отражающий слой выполнен в виде пленки полимера, содержащей взвесь частиц из материала, хорошо отражающего света, например алюминиевой пудры, нанесенной на поверхность пластины.

25 8. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что один из поляризаторов расположен непосредственно на диффузно отражающем слое.

30 9. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что один из поляризаторов размещен на выравнивающем изолирующем подслое, нанесенном на диффузно отражающее покрытие.

35 10. Элемент по п. 4, отличающийся тем, что по крайней мере один из поляризаторов размещен между ориентирующим слоем и другими слоями, нанесенными на диффузно отражающее покрытие.

40 11. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере на одной из пластин сформирован двулучепреломляющий слой, который расположен между слоями жидкого кристалла или другими слоями, отделяющими его от слоя жидкого кристалла, и поляризатором или другими слоями, нанесенными на поляризатор.

45 12. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что на одной из пластин сформирован слой цветной матрицы или рисунка, который расположен между одним из поляризаторов и пластиной.

50 13. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что один из поляризаторов выполнен в виде поляризующих элементов, различающихся цветом.

55 14. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что один из поляризаторов выполнен в виде поляризующих элементов, различающихся цветом и направлением оси поляризации.

15. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что один из поляризаторов выполнен в виде поляризующих элементов, различающихся направлением оси поляризации.

60 16. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что один из поляризаторов выполнен в виде двух поляризующих слоев разного цвета с взаимно перпендикулярным направлением осей поляризации, а второй поляризатор выполнен в виде поляризатора серого цвета с направлением оси поляризации,

совпадающим с направлением оси поляризации, совпадающим с направлением оси поляризации одного из поляризующих слоев первого поляризатора.

17. Элемент по п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один из поляризаторов размещен на прозрачном электроде, или

между пластиной и электродом, или на изолирующем подслое, покрывающем прозрачный электрод, или между ориентирующим слоем и электродом, или между ориентирующим слоем и изолирующим подслоем, покрывающим электрод.

5

10

15

20

25

30

35

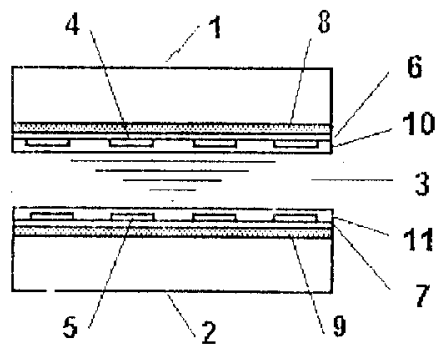
40

45

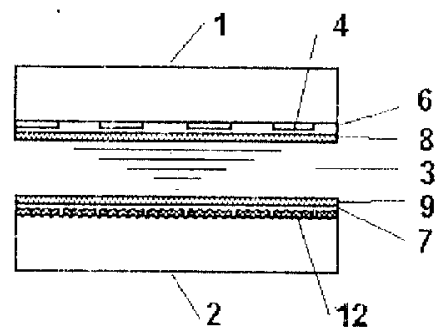
50

55

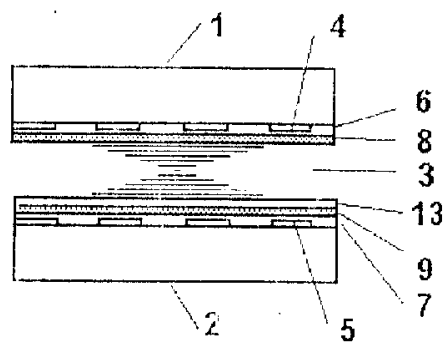
60



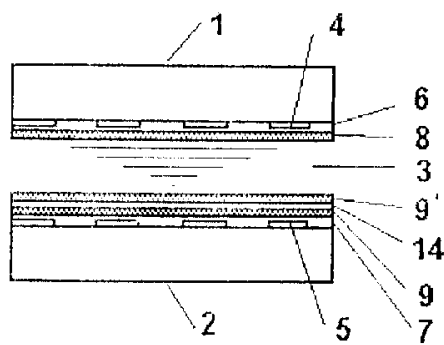
Фиг. 2



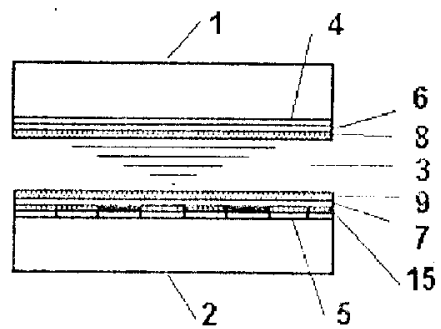
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6