



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

FASCICULE DU BREVET A5

11

642 103

21 Numéro de la demande: 11754/78

22 Date de dépôt: 15.11.1978

30 Priorité(s): 19.12.1977 US 861954
28.08.1978 US 937507

24 Brevet délivré le: 30.03.1984

45 Fascicule du brevet
publié le: 30.03.1984

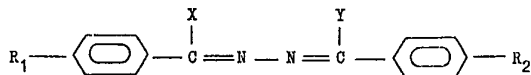
73 Titulaire(s):
General Electric Company, New York/NY (US)

72 Inventeur(s):
Hugh Mailer, Lyndhurst/OH (US)
Stanley Laskos, jun., Diamond/OH (US)

74 Mandataire:
Dr. A.R. Egli & Co., Patentanwälte, Zürich

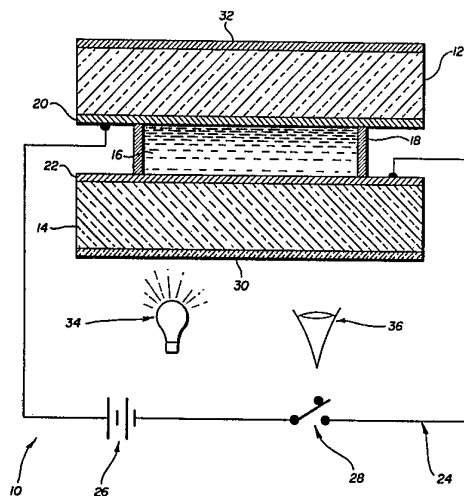
54 Matières cristallines liquides à base d'azine destinées à des dispositifs de commande de la lumière.

57 On décrit une matière cristalline liquide qui comprend une azine répondant à la formule générale:



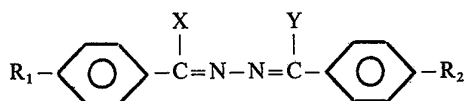
dans laquelle R_1 et R_2 sont des substituants différents en position para afin de produire une structure moléculaire asymétrique, lesdits substituants R_1 et R_2 étant choisis parmi les radicaux cyano, halogène, alkyle et alkyle substitués dans lesquels le radical alkyle contient de 1 à 9 atomes de carbone, et X et Y représentent chacun un atome d'hydrogène ou le radical méthyle.

Cette matière est utilisable dans la fabrication de dispositifs d'affichage de valeurs numériques et autres symboles.



REVENDICATIONS

1. Matière cristalline liquide, caractérisée en ce qu'elle comprend une azine répondant à la formule générale:



dans laquelle R_1 et R_2 sont des substituants différents en position para, afin de produire une structure moléculaire asymétrique, lesdits substituants R_1 et R_2 étant choisis parmi les radicaux cyano, halogène, alkyle et alkyle substitué dans lesquels le radical alkyle contient de 1 à 9 atomes de carbone, et X et Y représentent chacun un atome d'hydrogène ou le radical méthyle.

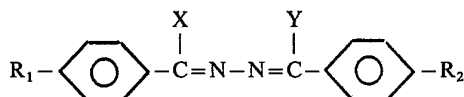
2. Matière selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite matière contient une seconde azine présentant une structure moléculaire asymétrique.

3. Matière selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'un des radicaux R_1 ou R_2 est un groupe cyano.

4. Matière selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient également un cristal liquide de type ester à groupe cyano.

5. Matière selon la revendication 4, caractérisée en ce que l'ester à groupe cyano est le pentybenzoate de cyanophényle.

6. Utilisation de la matière cristalline selon la revendication 1 pour produire un dispositif de commande de la lumière, caractérisée en ce qu'elle comprend: un premier et un second élément plan de transmission de la lumière; une matière cristalline liquide présentant un intervalle de températures nématiques de -20 à 80°C , ladite matière cristalline liquide étant maintenue entre lesdits éléments et contenant un composé dont la température de transition de la phase nématique à la phase isotrope liquide est d'au moins 50°C , dont le point de fusion de la phase cristalline à une phase cristalline liquide n'est pas supérieur à 75°C et qui répond à la formule générale:



dans laquelle R_1 et R_2 sont des substituants différents en position para, afin de produire une structure moléculaire asymétrique, lesdits substituants R_1 et R_2 étant choisis parmi les radicaux cyano, halogène, alkyle et alkyle substitué dans lesquels le radical alkyle contient de 1 à 9 atomes de carbone, et X et Y représentent chacun un atome d'hydrogène ou le radical méthyle, et des électrodes disposées en contact avec la matière cristalline liquide pour connecter ladite matière cristalline liquide à l'extérieur desdits éléments plans.

7. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que la matière cristalline liquide contient une seconde azine présentant une structure moléculaire asymétrique.

8. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'un des radicaux R_1 ou R_2 est un groupe cyano.

9. Utilisation selon la revendication 6, caractérisée en ce que la matière cristalline liquide contient également un cristal liquide de type ester à groupe cyano.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'ester à groupe cyano est le pentybenzoate de cyanophényle.

La présente invention est relative d'une façon générale aux dispositifs d'affichage et aux autres dispositifs de commande de la lumière et elle concerne, plus particulièrement, des dispositifs cristallins liquides d'affichage qui contiennent une azine en tant qu'élément du système de transmission sélective de la lumière visible.

On connaît depuis de nombreuses années des substances organiques qui présentent une mésophase, mais ce n'est que plus récemment que la technologie des cristaux liquides a été développée à un degré suffisant pour en permettre l'application industrielle dans des dispositifs tels que des montres-bracelets et des dispositifs d'affichage numérique.

Les substances qui présentent une phase cristalline liquide, comme expliqué dans le brevet US N° 3947374 par exemple, comprennent une molécule ayant un groupement de liaison central et deux groupes chimiques éloignés de caractère variable. Dans ce dernier brevet, on reconnaît l'utilité antérieurement connue des bases de Schiff et on décrit également les propriétés industriellement intéressantes comme cristaux liquides de certains composés de biphenyle. Dans ce même brevet, il est indiqué également que la présence d'un groupe insaturé dans le groupement de liaison est associée à une instabilité chimique et/ou photochimique indésirable. D'autre part, Kmetz et Willisen, dans «Nonemissive Electrooptic Displays», Plenum Press, New York et Londres (1976), ont suggéré la possibilité d'utiliser pour des dispositifs d'affichage des azines contenant des groupes éloignés identiques, bien que les auteurs admettent qu'on ne sait pratiquement rien au sujet des propriétés des azines cristallines liquides.

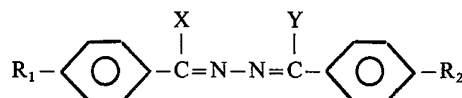
Contrairement aux enseignements et aux suggestions de la technique antérieure, la titulaire a établi que certaines azines, malgré la présence de deux doubles liaisons dans le groupement de liaison central, sont suffisamment stables et possèdent d'autres propriétés utiles pour les dispositifs d'affichage. En particulier, les azines selon l'invention contiennent des groupes éloignés dissimilaires, ce qui revient à dire que la molécule de l'azine est asymétrique.

En conséquence, l'invention concerne une nouvelle catégorie de composés cristallins liquides qui possèdent un intérêt inattendu dans divers dispositifs de commande de la lumière.

L'invention vise également à fournir une nouvelle catégorie de composés cristallins liquides qui sont stables et dont la synthèse peut se faire facilement et économiquement.

On a établi qu'un composé cristallin liquide convenant pour un dispositif d'affichage visuel doit présenter un point de fusion ne dépassant pas environ 75°C , doit avoir une viscosité relativement faible afin de permettre un temps bref de coupure, doit être chimiquement stable et non toxique, et doit présenter une température de transition élevée de la phase mésomorphe à l'état liquide isotrope d'au moins 50°C environ. Afin de préparer une matière qui est acceptable pour une application donnée d'affichage, il est parfois nécessaire de mélanger une azine asymétrique particulière, selon l'invention, avec un autre composé analogue ou avec une substance d'un autre type, surtout pour obtenir le point de fusion désiré, étant donné qu'on a constaté que des mélanges de certains cristaux liquides ont des points de fusion abaissés à un degré beaucoup plus important que celui qu'on aurait pu prévoir à partir des simples considérations thermodynamiques. D'autre part, les températures de transition vers l'état isotrope liquide varient normalement linéairement en fonction de la composition molaire moyenne, entre les températures respectives des composants purs du mélange.

Les azines particulières selon l'invention répondent à la formule générale:



dans laquelle R_1 et R_2 représentent des substituants différents en position para pour réaliser ainsi une structure moléculaire asymétrique, lesdits radicaux R_1 et R_2 étant choisis parmi les radicaux cyano, halogène, alkyle et alkyle substitué dans lesquels le radical alkyle contient de 1 à 9 atomes de carbone, et X et Y représentent chacun un atome d'hydrogène ou le radical méthyle. Dans le tableau I, on donne les températures de transition de certains composés répondant à la définition ci-dessus et constituant des exemples d'azines asymétriques qui ont été spécifiquement synthétisées:

Tableau I

Températures de transition d'azines asymétriques particulières

R ₁	R ₂	X	Y	Température de transition de la phase cristalline (ou smectique) à la phase nématique (°C)	Température de transition de la phase nématique à la phase isotrope liquide (°C)
F	n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	(Sm) 69	75
CN	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	(Sm) 56	117
CN	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	71	131
CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	H	58	87
CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	H	H	60	100
CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	H	H	(Sm) 56	89
CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	H	H	62	85
CH ₃	n-C ₉ H ₁₉	H	H	64	88
C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	H	39	82
C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	H	H	32	92
C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃	H	H	37	82
C ₂ H ₅	n-C ₆ H ₁₃	CH ₃	H	32	62
C ₂ H ₅	n-C ₈ H ₁₇	H	H	33	75
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	H	37	95
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	39	76
n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃	44	77
n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁	H	H	(Sm) 34	105
n-C ₃ H ₇	n-C ₅ H ₁₁	H	CH ₃	43	83
n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₃	H	H	23	92
n-C ₃ H ₇	n-C ₇ H ₁₅	H	H	37	95
n-C ₃ H ₇	n-C ₈ H ₁₇	H	H	(Sm) 28	89
n-C ₃ H ₇	n-C ₉ H ₁₉	H	H	(Sm) 42	93
n-C ₄ H ₉	n-C ₆ H ₁₃	H	H	(Sm) 38	86
n-C ₄ H ₉	n-C ₇ H ₁₅	H	H	34	91
n-C ₄ H ₉	n-C ₈ H ₁₇	H	H	(Sm) 33	84
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₇ H ₁₅	H	H	48	98
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₈ H ₁₇	H	H	43	92
CH ₂ CH ₂ CN	n-C ₄ H ₉	H	H	71	105
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₉ H ₁₉	H	H	54	94
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₇ H ₁₅	H	H	47	86
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₈ H ₁₇	H	H	37	84
n-C ₆ H ₁₃	n-C ₉ H ₁₉	H	H	59	87

On remarquera que tous les composés énumérés dans le tableau I ont des points de fusion (points de transition de l'état cristallin à l'état smectique ou nématique) au-dessous de la température désirée de 75°C et, en fait, de nombreux composés ont un point de fusion inférieur à 30°C. Par ailleurs, les points de clarification (points de transition de l'état nématique à l'état isotrope liquide) sont supérieurs à 50°C, et fréquemment supérieurs à 80°C. Par comparaison, dans une azine symétrique dans laquelle R₁ et R₂ sont tous deux des radicaux alkyle contenant 8 atomes de carbone, la température de transition de l'état smectique à l'état nématique a été observée comme étant de 68°C avec un intervalle nématique de 20°C seulement.

Les azines asymétriques, selon l'invention, sont également caractérisées par une viscosité avantageusement faible, surtout lorsqu'on incorpore les composés dans des mélanges destinés à l'affichage optique. Il en résulte des temps de réponse ou de coupure presque deux fois plus courts que dans le cas de mélanges de cristaux liquides à base d'esters. Par exemple, un dispositif d'affichage comprenant un mélange de cristaux liquides, à base d'esters, présente un temps de coupure d'environ 140 µs, alors qu'un dispositif d'affichage correspondant utilisant un mélange d'azines asymétriques, selon l'invention, présente un temps de coupure d'environ 60 µs. Ainsi les azines asymétriques selon l'invention ont des viscosités et des temps de coupure équivalents à ceux des cristaux liquides à base de biphenyle qu'on trouve dans le commerce mais, en même temps, elles possèdent des températures de transition vers l'état isotrope plus élevées

et plus désirables. En outre, les azines asymétriques selon l'invention présentent une stabilité chimique et photochimique meilleure que celle des cristaux liquides contenant une base de Schiff, bien que l'amélioration ne soit pas aussi marquée que par rapport aux cristaux liquides à base de biphenyle ou d'esters.

Les azines asymétriques selon l'invention peuvent être combinées sous forme de mélanges avec d'autres cristaux liquides ainsi qu'avec d'autres azines asymétriques en utilisant des procédés classiques, de telle sorte que la composition résultante présente un intervalle mésomorphe plus étendu que celui des composés individuels. En outre, les azines asymétriques selon l'invention, surtout celles ayant des points de fusion de 60°C ou plus élevés, peuvent être efficacement combinées avec des cristaux liquides contenant du biphenyle ou des cristaux liquides contenant une base de Schiff, ou encore avec des cristaux liquides à base d'esters, en vue d'élever la température de transition de la phase nématique à la phase isotrope liquide du mélange résultant. Dans le tableau II, on donne la composition d'un mélange remarquablement efficace selon l'invention.

Tableau II

Mélange N° 1

Composé				% en poids
R	R ₁	X	Y	
C ₃ H ₇	C ₆ H ₁₃	H	H	14,3

Tableau II (suite)

Mélange N° 1

Composé				% en poids
C ₃ H ₇	C ₅ H ₁₁	H	H	19
C ₄ H ₉	C ₆ H ₁₃	H	H	14,3
C ₁ H ₃	C ₄ H ₉	H	H	9,5
C ₁ H ₃	C ₈ H ₁₇	H	H	9,5
C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	H	H	14,3
F	C ₃ H ₇	CH ₃	H	14,3
CN	C ₄ H ₉	CH ₃	H	4,8

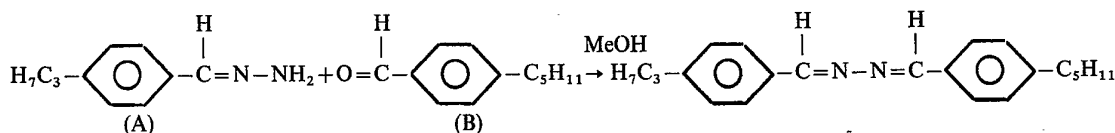
L'intervalle nématique du mélange N° 1 est de -10 à 85°C.

Un dispositif d'affichage à cristal liquide nématique en hélice exige l'utilisation d'un mélange de cristaux liquides présentant une anisotropie diélectrique positive; pour les cristaux liquides de la technique antérieure, cela était habituellement obtenu en utilisant un groupe cyano (CN) comme un des substituants et en introduisant ainsi un dipôle suivant le grand axe de la molécule. Cependant, les azines asymétriques selon l'invention possèdent de façon inhérente une anisotropie diélectrique faiblement positive sans avoir recours à une synthèse afin d'incorporer un groupe cyano. Cependant, lorsqu'on doit fabriquer un dispositif d'affichage ayant un seuil de

tension bas, on utilise avantageusement un groupe cyano au titre de l'un des substituants en para dans les azines selon l'invention; on remarquera d'ailleurs que le mélange N° 1 contient un tel composé. Un dispositif à cristal nématique en hélice utilisant le mélange N° 1 présente une tension de seuil de 2,8 V. Outre les compositions utilisant deux ou plusieurs azines asymétriques, on peut préparer d'autres compositions en utilisant des types différents de cristaux liquides. Par exemple, on peut ajouter, au mélange N° 1, 10% en poids d'un cyanoester, plus précisément le pentylbenzoate de cyanophényle, et cette dernière composition présente un intervalle nématique de -22°C à 83°C. Dans un dispositif d'affichage à cristal nématique en hélice, sa tension de seuil est de 1,60 V.

Les azines cristallines liquides asymétriques, selon l'invention, font également preuve d'une très faible biréfringence; dans ces conditions, on peut fabriquer des dispositifs d'affichage numérique et d'autres dispositifs d'affichage qui sont minces et possèdent des temps rapides de réponse en l'absence des variations indésirables de la couleur, comme par exemple de mouchetures.

Alors que la préparation classique d'une azine symétrique comporte normalement la réaction d'une hydrazine avec un excès d'un aldéhyde, les azines asymétriques selon l'invention sont avantageusement synthétisées en commençant par la préparation de l'hydrazone de l'un des composants selon le procédé décrit par G.R. Newkome et D.L. Fishel [«J. Org. Chem.», 31, 677 (1966)]. La réaction se déroule alors suivant l'équation ci-après:



Dans cette réaction, l'hydrazone (A) qui a été préparée d'une façon spéciale à partir du n-propylbenzaldéhyde est mécaniquement mélangée avec le poids moléculaire équivalent de (B), le n-pentylbenzaldéhyde; dans un solvant approprié tel que le méthanol, pendant une durée d'environ 15 à 30 min. On sépare ensuite l'azine obtenue du mélange de réaction et on la purifie par recristallisation.

Pour permettre de mieux comprendre les concepts de l'invention, on a représenté sur le dessin annexé un mode de réalisation constituant un dispositif de commande de la lumière d'affichage. La figure unique de ce dessin est une coupe transversale schématique d'un dispositif d'affichage électro-optique contenant une composition cristalline liquide d'azines asymétriques selon l'invention.

Dans le mode de réalisation représenté, un dispositif de commande de la lumière, ou obturateur, est désigné par la référence d'ensemble 10 et il comprend un premier et un second élément plan de transmission de lumière 12 et 14. Une mince pellicule d'un cristal liquide 16 est interposée entre les éléments plans 12 et 14 et, pour retenir cette matière cristalline liquide 16 en position, une bague continue 18 d'arrêt du liquide entoure la matière cristalline liquide entre les éléments plans 12 et 14. On conçoit aisément que la bague 18 peut avoir une forme particulière définissant le périmètre d'un chiffre numérique ou d'un autre symbole qu'on désire éclairer sélectivement.

Pour établir une connexion électrique externe avec la matière cristalline liquide 16, les éléments plans 12 et 14, qui sont avantageusement fabriqués en un verre convenable, portent sur leurs surfaces, en regard, des enduits constitués par de minces pellicules conductrices 20 et 22 respectivement. Ces pellicules sont avantageusement fabriquées en oxyde d'étain et constituent les électrodes respectives reliées à un circuit électrique externe 24. Le circuit 24 comprend une source de courant continu 26, telle qu'un accumulateur, ainsi qu'un dispositif de commutation manuel ou autre 28. On remarquera que les éléments plans 12 et 14 sont décalés vers l'extérieur à partir de la bague 18 d'arrêt du liquide afin de faciliter les connexions avec le circuit 24.

Selon la pratique traditionnelle, un filtre de polarisation 30 est appliqué à la surface extérieure plane de l'élément 14. De façon simi-

laire, un revêtement 32 est appliqué à la surface extérieure plane de l'élément 12; le revêtement 32 peut être un filtre de polarisation co-opérant, muni d'une matière réfléchissante telle que l'argent métallique, selon que l'on désire que le dispositif soit transmetteur ou réfléchissant. En outre, une source lumineuse 34 est dirigée sur le filtre de polarisation 30; dans le cas où le dispositif 10 est de caractère réfléchissant, un élément de visionnement tel qu'une cellule photo-électrique ou l'œil humain est placé de manière à observer le dispositif 10 selon le même angle que la source lumineuse 34.

Selon l'invention, la matière cristalline liquide 16 comprend un composé ayant une température de transition d'au moins 70°C environ, un point de fusion ne dépassant pas environ 60°C, et elle comprend une azine cristalline liquide asymétrique du type décrit plus haut. Avantageusement, la matière cristalline liquide 16 peut être le mélange N° 1 précédemment défini.

En fonctionnement, lorsque le dispositif de commutation 28 est amené à la position d'ouverture du circuit, l'élément de visionnement 36 voit un fond brillant qui entoure une image opaque des caractères ou autres symboles définis par la matière cristalline liquide 16. Au contraire, lorsque le dispositif de commutation 28 est amené dans la position de fermeture du circuit 24, la matière cristalline liquide 16 transmet la lumière, et la totalité du dispositif 10 apparaît dans un état réfléchissant.

Bien sûr, on peut créer divers agencements de zones éclairées et sombres, selon les circonstances. L'expression dispositif de commande de la lumière est utilisée dans le présent mémoire pour désigner une fenêtre optique permettant ou non le passage de la lumière.

Il va de soi que la description qui vient d'être faite ainsi que le dessin ne servent qu'à illustrer certains modes de réalisation de l'invention, notamment le mode de fabrication et la manière de s'en servir. On peut apporter les modifications dans la construction des dispositifs d'affichage et dans les compositions des matières cristallines liquides, ainsi qu'utiliser des moyens techniques équivalents pour rendre les dispositifs aussi efficaces que possible pour une application donnée. L'invention n'est nullement limitée par les détails de la description.

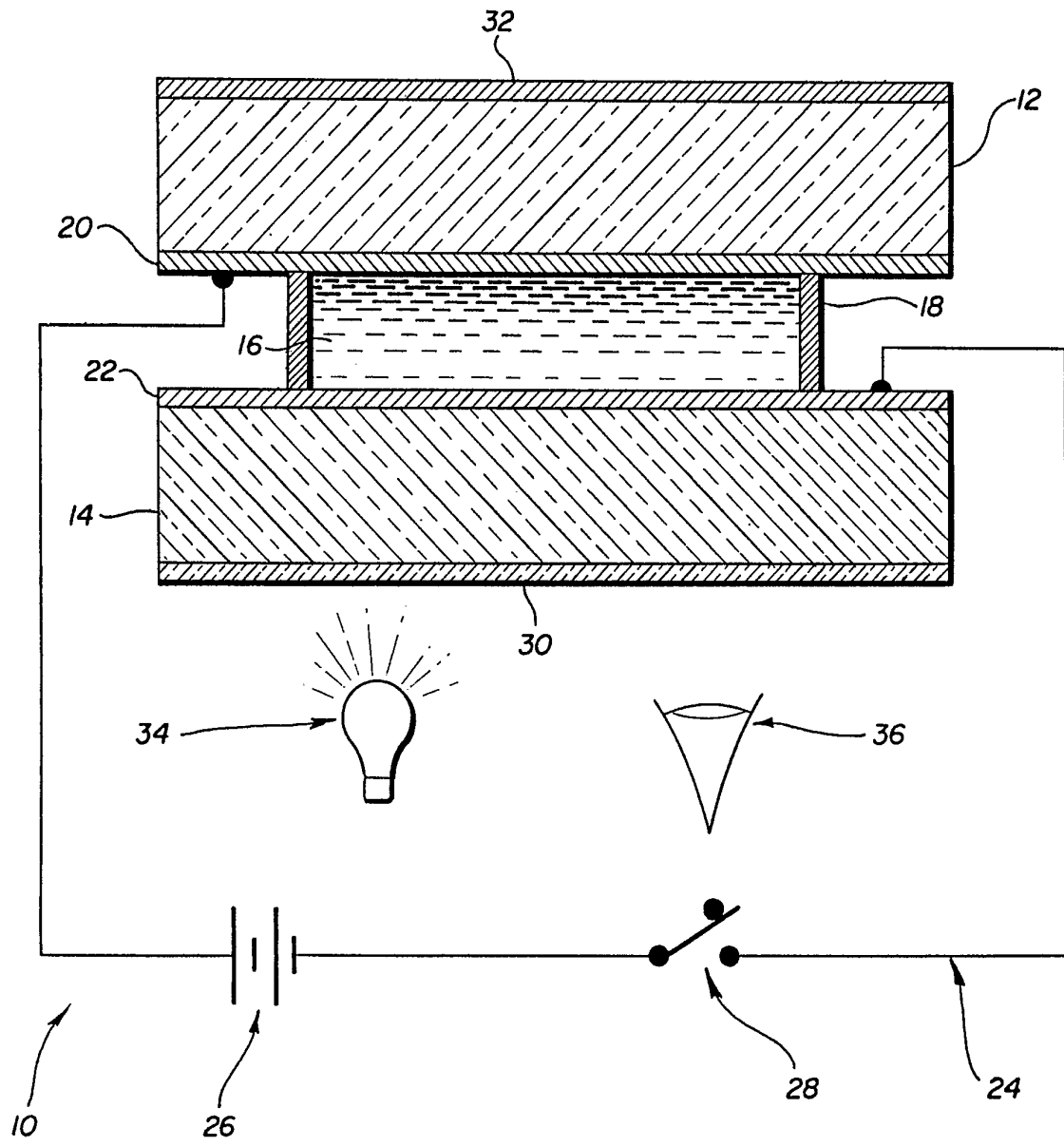


FIG.1