

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 18774

⑤④ Cristal liquide cholestérique du type réentrant, et dispositif de détection de température utilisant un tel cristal liquide.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 09 K 3/34; G 01 K 11/16.

②② Date de dépôt..... 29 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

⑦① Déposant : Société dite : THOMSON-CSF, Société anonyme, résidant en France.

⑦② Invention de : Jean-Claude Dubois, Jean Billard et Annie Zann.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Thomson-Csf,
173, bd Haussmann, 75360 Paris Cedex 08.

1

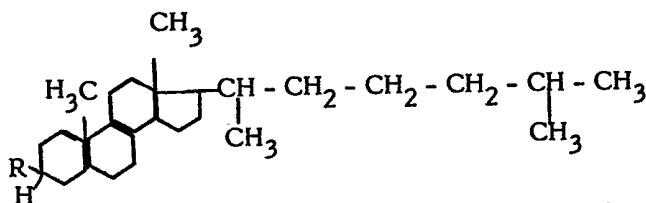
On connaît des cristaux liquides appelés "mésogènes réentrants". Ils présentent au moins trois mésophases dont une mésophase d'un premier type encadrant une mésophase d'un deuxième type. C'est le cas des nématiques "réentrants" présentant la succession de phases suivantes :

- 5 solide-nématique-smectique-nématique-liquide isotrope en fonction de températures croissantes.

- On connaît, d'autre part, des cristaux liquides cholestériques comportant des corps dont la molécule a une structure dite "chirale", s'étendant sensiblement dans un plan, mais avec des elongations très différentes
10 suivant des directions partant de la région centrale de la molécule. Leurs propriétés optiques sont variables en fonction de la température et peuvent être utilisées pour la détection de température.

- L'invention concerne une nouvelle famille de cristaux liquides cholestériques de type réentrant. Un premier but de l'invention consiste à élargir
15 le groupe des cristaux liquides utilisables pour la détection de température. Un deuxième objet de l'invention vise à l'obtention de nouvelles possibilités en matière d'indication colorimétrique dans diverses gammes de température.

- Si l'on considère, en effet, un cristal liquide cholestérique connu, par
20 exemple un ester de cholestérol de formule :



où R représente un radical de corps simple ou composé, la mésophase cholestérique présente un arrangement en plans parallèles, d'une part, et d'autre part en colonnes, où les molécules chirales des différents plans sont disposées selon un arrangement hélicoïdal. En effet, les directions d'élonga-
 5 tions maximales des molécules de plans successifs tournent d'angles sensiblement proportionnels à la distance qui sépare deux plans successifs. Le pas de l'hélice ainsi formé dépend de la composition de la substance et de la température.

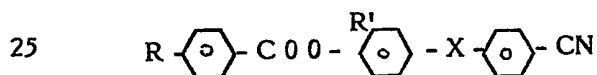
On constate, en lumière réfléchie, des changements de coloration dûs
 10 au fait que la longueur d'onde lumineuse moyenne réfléchie est liée au pas de l'hélice, donc, pour un cristal liquide donné, à la température du milieu.

Or, dans les dispositifs utilisant des cholestériques connus, une élévation de température fait évoluer la coloration de la lumière réfléchie du rouge vers le bleu. Ceci constitue un inconvénient, car on souhaiterait
 15 pourtant qu'un dispositif ayant pour but d'alerter l'utilisateur sur le dépassement d'une certaine température, le passage au rouge (et non au bleu) constitue le signal d'alarme.

L'invention remédie à cet inconvénient.

Le cristal liquide selon l'invention contient au moins un cristal
 20 cholestérique. Il est caractérisé en ce qu'il contient en outre un deuxième cristal liquide du type nématique réentrant.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le cristal liquide nématique réentrant répond à la formule générale :



dans laquelle :

$R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^0$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}(\text{O})_2$
 avec n compris entre 2 et 10 :

30 $R' = \text{H}$ ou CH_3

et où X est un radical organique tel que :

$\text{CH} = \text{N}$

$\text{CH} = \text{CH}$

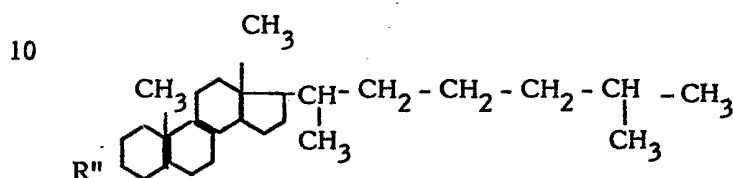
$\text{C} \equiv \text{C}$

C 0 0

suivant d'autres caractéristiques de l'invention le cristal liquide cholestérique est :

- soit un ester de cholestérol tel qu'un alkyl carboxylate, un chlorure
5 ou un carbonate ;

- soit un corps de formule :



15

où R'' est un alkyl à n atomes de carbone (n compris entre 1 et 10) ;

- soit un dérivé du cyanobiphényle tel que le corps de formule
générale :

20



où R est un alkyl, un alkoxy ou un alkylcarbonate.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui suit et
25 des figures qui l'accompagnent, parmi lesquelles :

- la figure 1 représente un diagramme de phase de nématique réentrant, qui est un mélange à composition variable de deux constituants ;
- la figure 2 est un diagramme analogue dans le cas d'un cristal liquide selon l'invention ;
- 30 - la figure 3 est un schéma d'un dispositif d'utilisation d'un cristal liquide selon l'invention.

Pour illustrer les propriétés d'un mélange de cristaux liquides du type "nématique réentrant" on a représenté, à la figure 1, un diagramme de phase isobare donnant en fonction du rapport B/A de deux constituants de ce type,

les températures de transition en degrés Celsius (à partir de 70°C) des différentes phases. Les constituants sont :

A : le 4-octyloxybenzoyloxy 4' cyanostylbène ;

B : le nonanoate de p-hydroxy benzoyloxy cyano-stylbène.

- 5 On voit qu'entre les phases K (solide cristallin) et I (liquide isotrope) on trouve au moins deux phases N (nématique) encadrant une phase S_A (smectique A).

Dans le cas de l'invention, on a représenté de façon analogue à la figure 2, le diagramme de phase isobare d'un cristal liquide obtenu en
10 mélangeant un cristal liquide cholestérique C avec le cristal liquide A déjà cité, dans un rapport :

$$x = C/A$$

allant de 0 à 1, le constituant C ayant la désignation suivante :

C : 4 décanoate de cholestéryle.

- 15 On constate que pour un rapport x compris entre 5 et 20%, par exemple, on observe au moins une phase cholestérique N_* encadrée par deux phases smectiques (S_A), selon le schéma :

$$20 \quad \text{solide} \rightarrow S_A \xrightarrow{T_1} N_* \xrightarrow{T_2} S_A \xrightarrow{T_3} N_* \rightarrow I$$

où T_1 , T_2 , T_3 sont les températures de transition entre mésophases.

Sur la figure 3, on a représenté, en coupe schématique, une partie d'un dispositif de détection de température, ayant la structure suivante :

- 25 Un cristal liquide 2 conforme à l'invention est enserré entre une lame 1 transparente et une lame 2, absorbant la lumière.

La lame 1 est par exemple une feuille de polyester.

La lame 3 est par exemple une feuille de plastique contenant une charge importante de poudre de carbone (noir de fumée).

- 30 Un rayonnement lumineux 4 donne une lumière réfléchie 5 dans laquelle certaines longueurs d'onde sont absorbées sélectivement, en fonction de la température, ce qui provoque des changements de coloration permettant de détecter les variations de température.

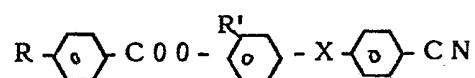
Or, avec un cristal liquide selon l'invention, on observe une inversion de l'ordre de succession des couleurs. En effet, les longueurs d'onde réfléchies augmentent avec la température. Le dispositif réfléchit donc une lumière rouge lorsque la température augmente.

- 5 Ceci constitue un avantage de l'invention, car il est plus conforme aux habitudes des usagers de voir signaler une température trop élevée par un voyant rouge, plutôt que par un voyant bleu.

REVENDICATIONS

1. Cristal liquide du type contenant au moins un premier corps dont les molécules sont de type chiral, caractérisé en ce qu'il contient en outre un deuxième corps du type nématique réentrant.

2. Cristal liquide selon la revendication 1, caractérisé en ce que le
5 cristal liquide nématique réentrant répond à la formule générale :



dans laquelle :

10 $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}(=\text{O})\text{O}$

avec $2 \leq n \leq 10$

$R' = \text{H}$ ou CH_3

et X est un radical organique du groupe comprenant les radicaux suivants :

$\text{CH}=\text{N}$

15 $\text{CH}=\text{CH}$

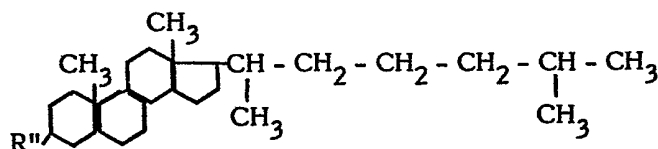
$\text{C}\equiv\text{C}$

$\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

3. Cristal liquide selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le premier cristal liquide est un ester de cholestérol.

20 4. Cristal liquide selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'ester de cholestérol est un alkyl carbonate, un chlorure ou un carbonate.

5. Cristal liquide selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le premier corps est un corps de formule :



où R" est un alkyl à n atomes de carbone, n étant compris entre 1 et 10.

6. Cristal liquide selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le premier corps est un dérivé cholestérique du cyanobiphényle.

5 7. Cristal liquide selon la revendication 2, caractérisé en ce que le premier corps est le 4 décanoate de cholestéryle et le deuxième corps est le 4 octyloxybenzoyloxy 4' cyanostylbène.

10 8. Dispositif de détection de température utilisant un cristal liquide selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit cristal liquide est inséré entre une lame transparente et une lame absorbant la lumière.

1/2

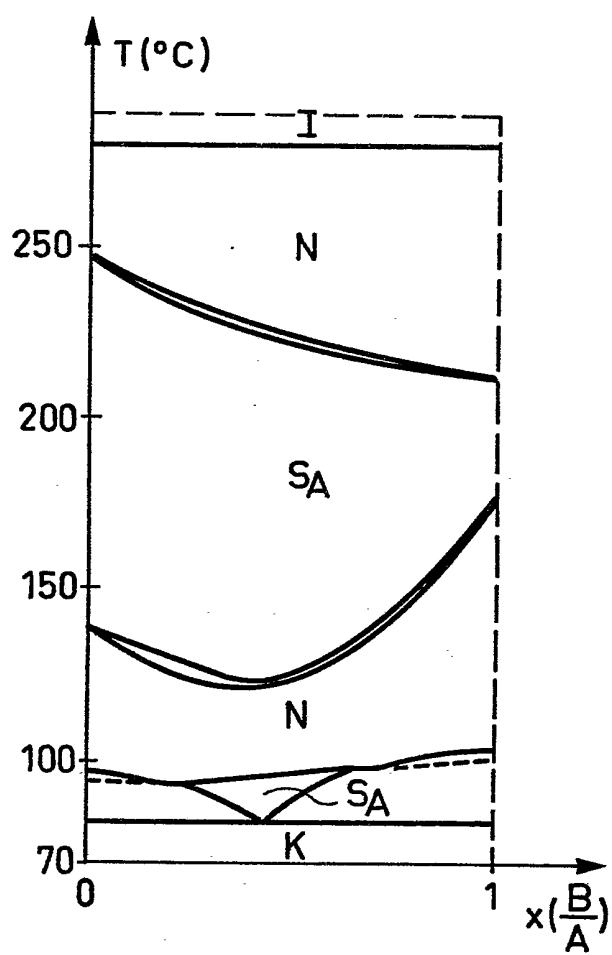


FIG.1

2/2

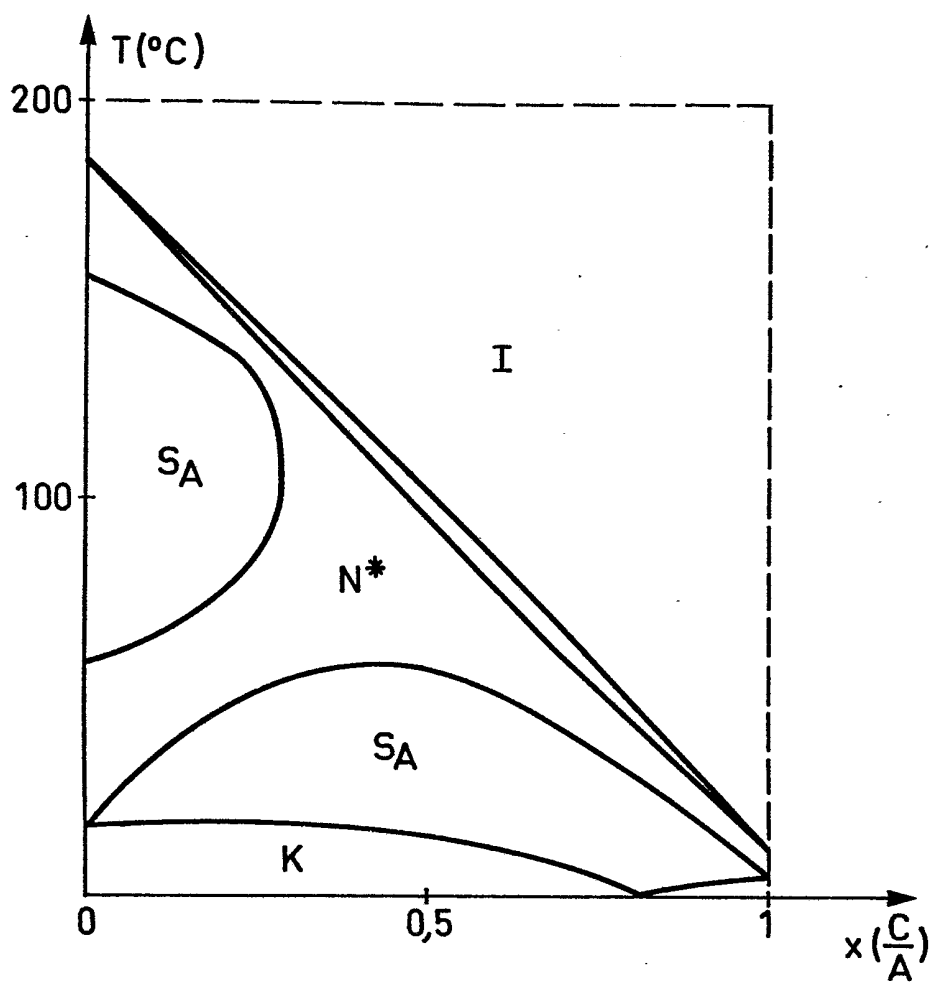


FIG. 2

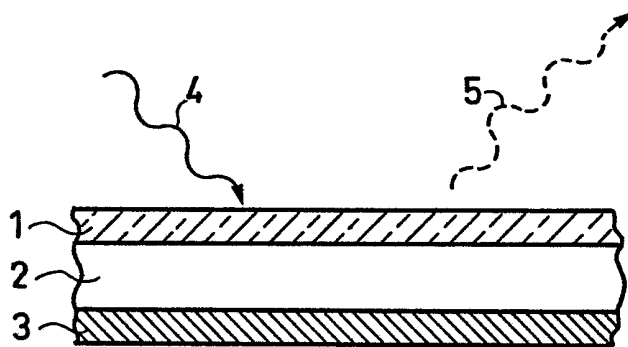


FIG. 3