Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2448984 A1 2002/12/05

(21) 2 448 984

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/05/30
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/12/05
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/11/28
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/001815
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/097524
(30) Priorité/Priority: 2001/05/31 (01/07137) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} G02F 1/1337, G02F 1/139

(71) Demandeur/Applicant:
NEMOPTIC, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
LAMARQUE, SANDRINE, FR;
DUBOIS, JEAN-CLAUDE, FR;
GALLAIRE, DIDIER, FR;
LE MOIGNE, JACQUES, FR;
DOZOV, IVAN N., FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : POLYIMIDES POUR ANCRAGE DE CRISTAUX LIQUIDES, DISPOSITIFS D'AFFICHAGE LES INCLUANT ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES DISPOSITIFS

(54) Title: POLYIMIDES FOR ANCHORING LIQUID CRYSTALS, DISPLAY DEVICES INCLUDING SAME AND METHOD FOR THE PREPARATION OF SAID DEVICES

(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne des nouveaux polyimides dérivés du 6FDA et du 3,3-dihydroxy-4,4'-diamino-biphényle, et des nouveaux polyimides dérivés du PMDA et du Bis-AP-AF, comportant des groupements latéraux alkyle, aryl-alkyle, hétéroaryl-alkyle, cycloalkyl-alkyle, fluoroalkyle ou siloxane. La présente invention concerne également un procédé de réalisation de dispositifs à cristaux liquides nématiques, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à: déposer un substrat d'un des polyimides, selon l'invention, effectuer un recuit du polyimide en une ou plusieurs étapes, définir une orientation azimutale du dépôt de polyimide.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
5 décembre 2002 (05.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/097524 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : G02F 1/1337, 1/139

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR02/01815

(22) Date de dépôt international : 30 mai 2002 (30.05.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/07137 31 mai 2001 (31.05.2001) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **NEMOPTIC** [FR/FR]; Parc du Mérantais, 1, rue Guynemer, F-78114 Magny-Les-Hameaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **LAMARQUE, Sandrine** [FR/FR]; 5, allée du Commandant Charcot, F-78180 Magny Les Hameaux (FR). **DUBOIS, Jean-Claude** [FR/FR]; 67, avenue Claude Nicolas Ledoux, F-78114 Magny Les Hameaux (FR). **GALLAIRE, Didier** [FR/FR]; Résidence Sainte Lucie, 12, rue Charles de Gaulle, F-91400 Orsay (FR). **LE MOIGNE, Jacques** [FR/FR]; 24, rue du Plan, F-67000 Strasbourg (FR). **DOZOV, Ivan, N.** [BG/FR]; 5, cour de l'Image St. Jean, F-91190 Gif Sur Yvette (FR).

(74) Mandataires : **MARTIN, Jean-Jacques** etc.; Cabinet Regimbeau, 20, rue de Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

[Suite sur la page suivante]

(54) **Title:** POLYIMIDES FOR ANCHORING LIQUID CRYSTALS, DISPLAY DEVICES INCLUDING SAME AND METHOD FOR THE PREPARATION OF SAID DEVICES

(54) **Titre :** POLYIMIDES POUR ANCRAGE DE CRISTAUX LIQUIDES, DISPOSITIFS D'AFFICHAGE LES INCLUANT ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES DISPOSITIFS

(57) **Abstract:** The invention relates novel polyimides derived from 6FDA and 3,3-dihydroxy-4,4'-diamino-biphznyl, in addition to novel polyimides derived from PMDA and Bis-AP-AF, comprising lateral groups of, aryl-alkyl, heteroaryl-alkyl, cycloalkyl-alkyl, fluoroalkyl or siloxane. The invention further comprises a method for the production of nematic liquid crystal devices, characterized in that it comprises the following steps: a substrate of one of the polyamides according to the invention is deposited; the polyimide is post-cured in one or two steps; an azimuthal orientation is defined for the polyimide deposit.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne des nouveaux polyimides dérivés du 6FDA et du 3,3-dihydroxy-4,4'-diamino-biphényle, et des nouveaux polyimides dérivés du PMDA et du Bis-AP-AF, comportant des groupements latéraux alkyle, aryl-alkyle, hétéroaryl-alkyle, cycloalkyl-alkyle, fluoroalkyle ou siloxane. La présente invention concerne également un procédé de réalisation de dispositifs à cristaux liquides nématiques, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à: déposer un substrat d'un des polyimides, selon l'invention, effectuer un recuit du polyimide en une ou plusieurs étapes, définir une orientation azimutale du dépôt de polyimide.

WO 02/097524 A1

WO 02/097524 A1

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

POLYIMIDES POUR ANCRAGE DE CRISTAUX LIQUIDES, DISPOSITIFS D'AFFICHAGE LES INCLUANT ET PROCEDE DE PREPARATION DE CES DISPOSITIFS.

La présente invention concerne le domaine des dispositifs d'affichage à cristaux liquides. Plus précisément, la présente invention a pour objectif principal de proposer de nouveaux polymères d'ancrage des molécules de cristaux liquides dans des cellules d'affichage.

Les dispositifs d'affichage à cristaux liquides comprennent généralement deux plaques ou substrats de confinement munis d'électrodes sur leur surface interne et un matériau cristal liquide placé entre les deux plaques. Par ailleurs, des moyens sont prévus sur les plaques de confinement pour assurer et contrôler l'ancrage des molécules de cristaux liquides.

L'homme de l'art sait en particulier orienter les cristaux liquides nématiques soit perpendiculairement à la surface du substrat (cette orientation est dite homéotrope) soit parallèlement à celle-ci (cette orientation est dite planaire), à l'aide de traitements de surface tels que des dépôts de polymère.

Plus précisément encore, les afficheurs à cristaux liquides « nématiques en hélice » nécessitent un ancrage fort, planaire ou plutôt légèrement oblique. Cet ancrage planaire fort est obtenu habituellement suivant l'art connu par dépôt de polymères orientés ou par évaporation de SiO sous un angle donné.

Une autre famille d'afficheur cristal liquide nématique est apparue depuis peu (brevet WO-97/17632), la famille des afficheurs nématiques par cassure de surface. Ils permettent la bistabilité donc un affichage qui reste indéfiniment sans consommation d'énergie; seule la commutation entre les deux états nécessite un apport d'énergie. Un autre avantage de la bistabilité est la possibilité de la haute définition car le nombre de lignes de l'afficheur n'est fonction que du rapport entre le temps où l'information a besoin d'être changée et le temps d'inscription d'une ligne. Des nombres de lignes supérieurs à 10 000 peuvent aussi être réalisés. La difficulté majeure de

réalisation de ce type d'afficheur est liée à la nécessité de casser l'ancrage sur la surface : il faut disposer d'ancrages reproductibles de faible énergie. La présente invention trouve sa principale utilité dans la réalisation de ce type d'afficheurs.

Un exemple typique d'afficheur hématique bistable utilisant des ancrages faibles est décrit dans le document WO 97/17632. Selon ce document, le cristal liquide est placé entre deux lames de verre revêtues d'une couche conductrice d'oxyde mixte d'étain et d'indium (connu sous le nom de verre ITO). L'une des électrodes porte un revêtement donnant un ancrage oblique planaire fort, l'autre électrode porte un revêtement donnant un ancrage monostable planaire d'énergie d'ancrage zénithal faible et azimutal moyen ou fort. Deux polariseurs sont en outre disposés de part et d'autre de la cellule avec une orientation adaptée.

Le principe de cette technologie « bistable » réside dans la présence de deux états stables sans champ électrique appliqué, un état uniforme et un état tordu de 180°. Ces deux états correspondent à des niveaux d'énergie minima. Ils sont équilibrés en utilisant un cristal liquide nématique d'anisotropie diélectrique positive, par exemple le pentyl cyano biphényl (connu sous le nom de 5CB) dopé avec un additif chiral.

La technologie d'affichage utilise la possibilité de casser l'ancrage planaire faible et la persistance de l'ancrage planaire fort pour passer d'un état à l'autre, par application d'un champ électrique de forme et d'intensité spécifique. Ce champ perpendiculaire à la cellule, induit une texture homéotrope proche de l'état « noir » de la technologie TN mais où les molécules, près de la surface de faible énergie d'ancrage, sont perpendiculaires à celle-ci. Cette texture hors équilibre est l'état de transition permettant de commuter vers l'un des deux états stables. A l'arrêt du champ, elle se convertira vers l'un ou l'autre des états stables selon que les effets de couplage élastique ou hydrodynamique ont été favorisés.

Différents moyens ont déjà été proposés pour assurer l'ancrage des matériaux cristaux liquides.

Cependant il s'avère très difficile d'identifier des moyens donnant pleinement satisfaction en raison des contraintes nombreuses que doivent respecter ces moyens d'ancrage.

L'homme de l'art sait notamment que les polymères d'ancrage doivent : 1) être soluble dans un milieu pour être appliqué convenablement sur la plaque ou substrat récepteur afin de mouiller et recouvrir convenablement celui-ci, 2) être apte à rendre la plaque ou substrat anisotrope, 3) être non soluble dans le matériau cristal liquide et 4) définir un ancrage donnant l'orientation et l'énergie demandée.

Et si l'on dispose aujourd'hui de moyens aptes à définir des ancrages forts satisfaisants, l'on ne dispose que de très peu de moyens aptes à assurer un ancrage faible (cette notion sera explicitée par la suite).

La présente invention a ainsi pour but de proposer de nouveaux moyens aptes à définir un ancrage de faible énergie.

Ce but est atteint dans le cadre de la présente invention grâce à un procédé de préparation de cellules à cristaux liquides, comprenant les étapes consistant à :

- déposer, sur un substrat, un polymère à base de polyimide à groupements latéraux, de formule (I) ou de formule (II) (présentées ci-après),
- traiter thermiquement le polymère à une température déterminée,
- assurer une orientation contrôlée du polymère.

La présente invention a également pour objet les nouveaux polyimides de formule (I) et de formule (II).

La présente invention permet de réaliser des couches d'ancrage (d'alignement) de faible énergie dans des cellules de visualisation à cristaux liquides, notamment de cristaux liquides nématiques bistables.

La présente invention concerne également les dispositifs ainsi obtenus.

Les termes « ancrages forts » et « ancrages faibles » peuvent être définis suivant les développements décrits dans la demande de brevet FR 00 16135.

Ces développements sont résumés ci-dessous.

La source de l'ancrage moléculaire du cristal liquide est l'anisotropie de ses interactions avec la couche d'orientation. On peut caractériser l'ancrage moléculaire par son efficacité et par la direction imposée aux molécules de cristal liquide en l'absence de toute autre influence externe. Cette direction, nommée axe facile, est décrite par le vecteur unité $\vec{n}_o$ ou par les angles zénithal θ_o et azimutal ϕ_o dans le système cartésien de coordonnées ayant l'axe z perpendiculaire à la surface du substrat.

Si l'axe facile des molécules de cristaux liquides est perpendiculaire au substrat, l'alignement est homéotrope. S'il est parallèle au substrat, l'alignement est planaire. Entre ces deux cas, il y a l'alignement dit oblique, décrit par l'angle zénithal d'ancrage défini par rapport à la normale à la surface du substrat, ou par son complément nommé angle d'inclinaison (ou "pretilt").

L'énergie d'ancrage zénithale peut être évaluée par une méthode simple décrite ci-dessous: la mesure du champ critique de cassure de l'ancrage.

On sait que dans une cellule cristal liquide, l'on peut « casser » les ancrages de surface en utilisant un champ électrique $E > E_c$ normal aux plaques, appliqué sur un cristal liquide nématique d'anisotropie diélectrique positive. Pour E croissant et s'approchant de E_c, l'angle des molécules en surface θ_s passe rapidement de 90° à 0 ; ceci correspond à une variation détectable de la biréfringence de la cellule. Au-dessus de E_c, l'angle θ_s reste nul, la surface est dite 'cassée'.

Le champ critique E_c pour casser l'ancrage est défini par la condition:

$$E_c = \frac{1}{L_z}\sqrt{\frac{K}{\varepsilon_o \varepsilon_a}}$$

K est la constante élastique de courbure (~10 pN) et L_z est la longueur d'extrapolation définissant l'énergie d'ancrage zénithale qui s'écrit :

$$W_z = (1/2)\,(K/L_z)\cos^2\theta_s$$

θ_s étant l'angle des molécules en surface.

Pour des ancrages zénithaux, on considère que l'ancrage est fort, si L_z< 20 nm (E_c >20 V/μm) et faible si $L_z \geq$ 40 nm (E_c < 10 V/μm). Les ancrages azimutaux ont un ordre de grandeur plus faible. Indépendamment de l'ancrage zénithal, on considère que l'ancrage azimutal est fort, si L_a < 100 nm.

Pour réaliser une cellule bistable par cassure d'ancrage, la surface d'ancrage doit présenter un ancrage zénithal d'énergie relativement faible (par exemple $L_z \geq$ 40 nm) et un ancrage azimutal relativement fort (L_a << d, épaisseur de la cellule).

Dans le cadre de la présente invention, l'ancrage de faible énergie zénithale est obtenu par dépôt de polymères spécialement choisis à base de polyimide à groupements latéraux subissant une suite de traitements spécifiques.

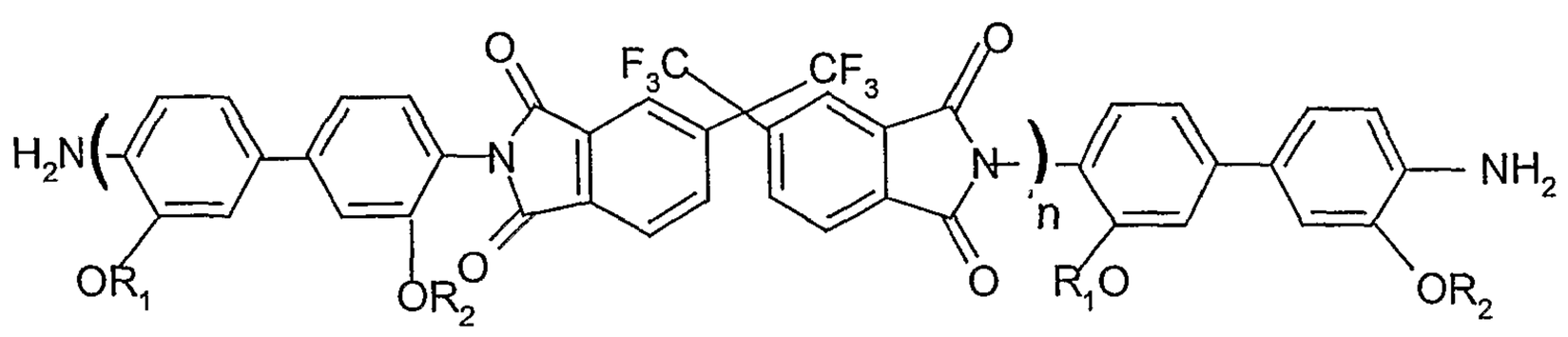
Le dépôt de la couche d'ancrage à base de polyimide se fait à partir d'une solution de polymère par centrifugation. Après évaporation du solvant on obtient une couche de polymère d'épaisseur typiquement (mais non limitativement) comprise entre quelques nanomètres et 100 nm.

Ensuite, un frottement par un rouleau textile de l'art connu, est de préférence appliqué sur la couche de polymère pour imposer une orientation azimutale du cristal liquide.

Les polymères et les copolymères objets de l'invention, sont des dérivés de polyimides des formules (I) et (II) substitués par des groupements latéraux.

Hyung-Jong Lee et al. ont décrit dans Journal of Polymer Science Part A, vol. 36, 301-307 (1998) la synthèse de polyimides dérivés de l'anhydride 6-FDA substitués par des groupements latéraux chromophores classiques du type DR1 et DANS. Ces polyimides qui présentent des propriétés optiques non linéaires, sont dotés d'une bonne solubilité dans les solvants organiques.

Le premier type de polyimide selon l'invention est un polyimide dérivé du 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropanedianhydride (6FDA) et du 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphényle de formule I:



(I)

dans laquelle les radicaux R1 et R2, différents ou identiques, représentent un radical alkyle, cycloalkyl-alkyle, aryl-alkyle, hétéroaryl-alkyle, fluoroalkyle ou siloxane.

L'expression alkyle désigne les groupes alkyle à chaîne droite ou ramifiée tel que par exemple le groupe éthyle, butyle ou octyle.

Le terme cyclo-alkyle désigne un alkyle mono- ou polycyclique ayant 3 à 16 atomes de carbone qui peut être substitué par un groupe fonctionnel. On peut citer à titre d'exemple les groupes bicyclyles tels que les groupes adamantyles.

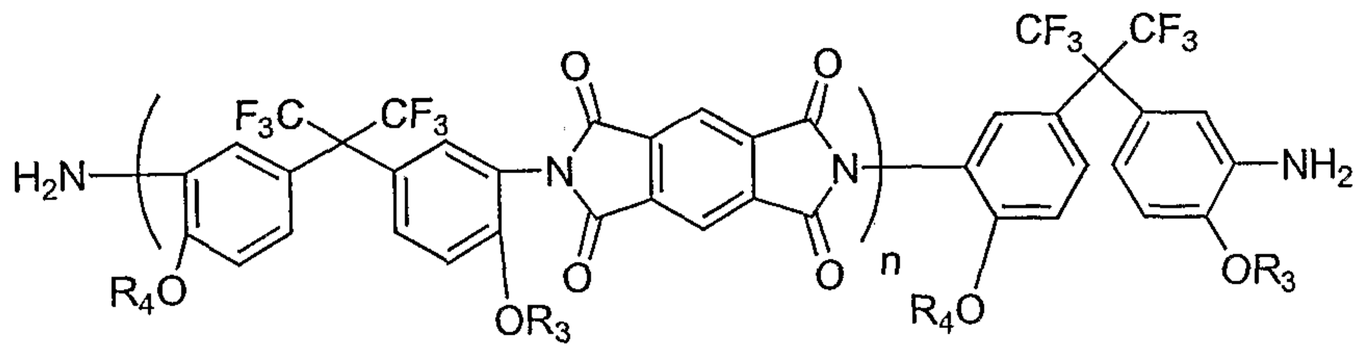
Le terme aryle désigne un groupe aromatique mono ou polynucléaire ayant de préférence 6 à 16 atomes de carbone. On peut citer à titre d'exemple le groupe phényle ou naphtyle qui peut être substitué par un ou plusieurs substituants.

Le terme hétéro-aryle désigne dans le cadre de la présente invention un groupe hétéro-aromatique mono ou polynucléaire ayant de préférence 5 à 16 atomes de carbone et de 1 à 4 hétéro-atomes, de préférence des atomes d'azote, d'oxygène et de soufre. On peut citer à titre d'exemple, les groupes phéryl, pyraline, tétrazoline, pyridine, carbazoline.

On préfère, dans le cadre de la présente invention, les radicaux suivants : un alkyle en C_8 à C_{18} linéaire ou ramifié, ou un phényl-alkyle, plus particulièrement le n-octyle, le n-docécyle, le n-octadécyle, le cyclohexyl-2-éthyle, le 2-éthyl-hexyle, le 8-phényl-octyle, le 2-(1-adamantyl)éthyle, le 2-phényl-éthyle et le 2-(9-carbazolyl)éthyle.

La valeur de n est comprise entre 1 et 20.

Le deuxième type de polyimide, objet de l'invention est un polyimide dérivé de l'anhydride pyromellitique (PMDA) et du 2,2-bis (3-amino-4-hydroxyphényl)hexafluoropropane (Bis-AP-AF) de formule (II) dans laquelle les radicaux R3 et R4 identiques ou différents ont la même signification que les radicaux R1 et R2 décrits précédemment. La valeur de n est la même que celle donnée précédemment.



(II)

Des copolymères dérivés des polyimides (I) et (II) font également partie des polymères selon l'invention.

La mise en œuvre des polymères selon l'invention se fait de la façon décrite ci-après. Les polymères sont déposés sur le substrat par centrifugation d'une solution. Les solvants appropriés sont par exemple: le THF, la N-méthylpyrrolidonne (NMP), le dioxanne, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la butyrolactone ou la diméthylformamide (DMF).

Après recuit à une température comprise entre 100 à 230°C, de préférence 200°C, pendant une durée comprise entre quelques minutes et 2 heures, avantageusement de l'ordre de 1 heure.

La couche de polymère est frottée avec un rouleau textile (orientation azimutale).

Les couches sont en général réalisées sur un substrat ITO classique, mais d'autres électrodes peuvent être envisagées.

Dans une variante de l'invention, l'orientation azimutale de la couche d'ancrage peut être obtenue par d'autres procédés qu'un frottement avec un rouleau textile, par exemple en utilisant un substrat préalablement traité :

- par une évaporation oblique de SiO,
- par un polymère étiré,

- par un réseau gravé dans le substrat, imprimé ou photoinduit.

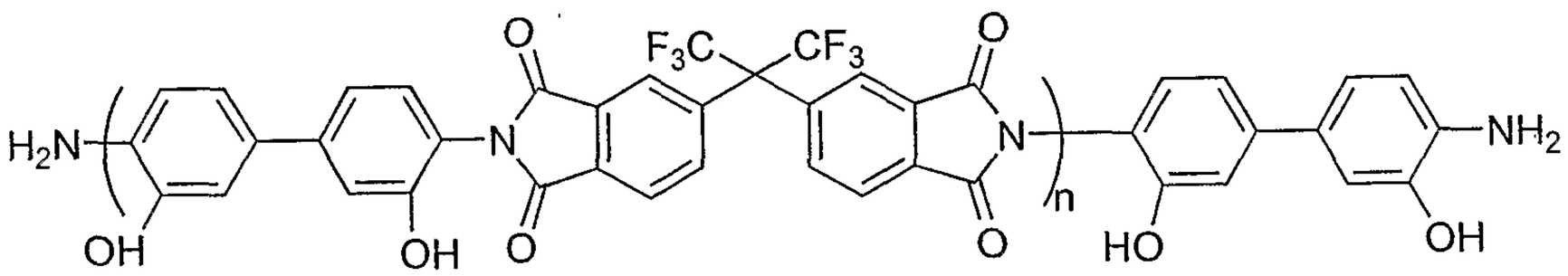
Le procédé conforme à la présente invention permet l'obtention d'une couche d'alignement d'ancrage zénithal faible.

Des exemples de réalisation des polymères selon l'invention sont décrits ci-après.

Exemple 1 : Préparation des polymères

a) Polymères du type I:

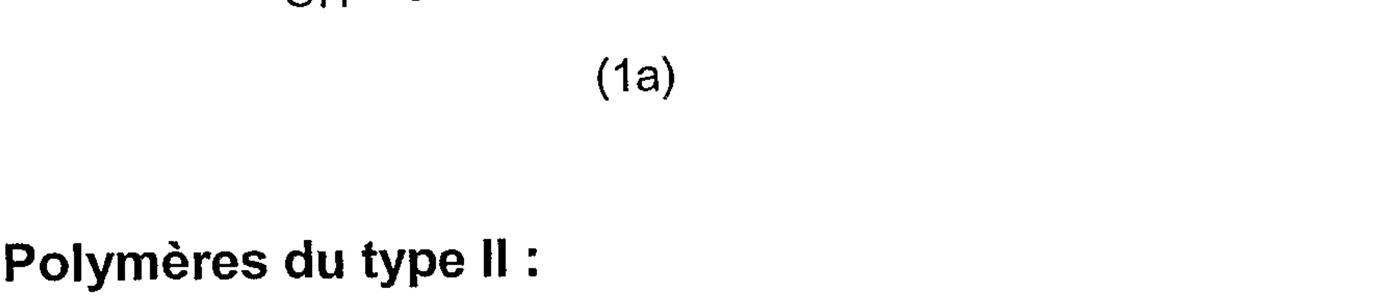
La synthèse de cette famille de polymères est réalisée à partir de la dihydroxy-polyimide de formule (1a) représentée ci-dessous. Elle est aussi connue et décrite dans T.Chen, A. Jen and Y.Cai, *Macromolecules*, 1996, 29, 535-539.



(1a)

b) Polymères du type II :

La synthèse de cette famille de polymères est réalisée à partir de la dihydroxy-polyimide de formule (2a) représentée ci-dessous, connue et décrite dans T.Chen, A. Jen and Y.Cai, *Macromolecules*, 1996, 29, 535-539 :



(2a)

Le greffage des hydroxypolyimides (1a) et (2a) est ensuite effectué par une réaction de Mitsunobu. Cette réaction permet de greffer, suivant

une méthode connue de l'homme de l'art, sur les groupes hydroxyles des composés (1a) et (2a) des groupements latéraux déterminés. On trouvera une description de cette méthode dans le livre *Organic reactions,* vol.42 (1992). Pour la chaîne latérale, on utilise différents alcools avec une chaîne linéaire, ramifiée ou avec un groupement terminal dont quelques exemples sont donnés ci-dessous à titre indicatif.

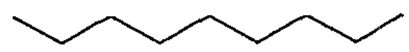
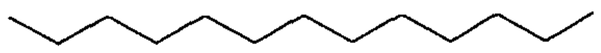
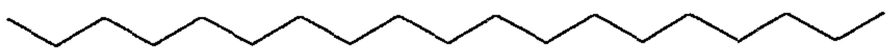
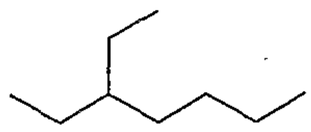
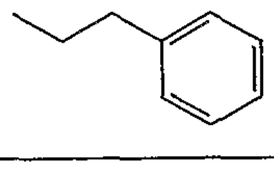
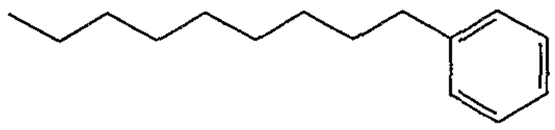
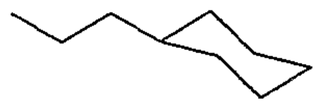
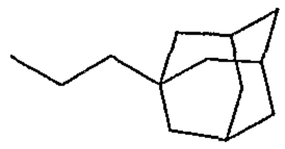
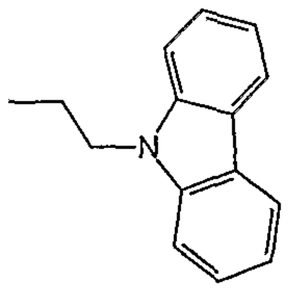
Substituants R1 = R2 = R3 = R4	Référence	
n-octyle	(1b); (2b)	
n-dodécyle	(1c); (2c)	
n-octadécyle	(1d); (2d)	
2-(éthyl)hexyle	(1e); (2e)	
2-(phényl)éthyle	(1f); (2f)	
8-(phényl)octyle	(1g); (2g)	
2-(cyclohexyl)éthyle	(1h); (2h)	
2-(1-adamantyl)éthyle	(1i); (2i)	
2-(9-carbazolyl)éthyle	(1j); (2j)	

Tableau I : polyimides I et II.

Les numéros entre parenthèses indiquent les polyimides respectivement I et II substitués.

Quelques unes des propriétés comme les températures de décompositions ou les températures de transitions vitreuses sont données à titre d'exemples dans le tableau II.

Polymères série II	Températures de décomposition	Températures de transition vitreuse
2a	370°C	n.d.
2b	270°C	126°C
2c	250°C	89°C
2d	250°C	74°C
2e	270°C	n.d.
2f	270°C	n.d.
2g	240°C	n.d.
2h	260°C	n.d.

Tableau II : exemples de températures de décomposition et de températures de transition vitreuse des polymères de l'invention. *(conditions expérimentales : montée en température de 30 à 600 °C, à 10°C/min, à l'air).*

n.d. : non déterminée.

Exemple 2 : Synthèse du polyimide 2c.

La réaction de greffage de la chaîne se déroule sous Argon. 548 mg (1 mmol, 1 eq) de composé 2a [synthétisé selon la méthode décrite par D.Yu, A.Garani, et L.Yu ; *J.Am.Chem.Soc.* 117, 11680 (1995)], 550 mg (3 mmol, 3 éq) de dodécan-1-ol et 880mg (3,35 mmol, 3,35 eq) de triphénylphosphine sont dissous dans 30 ml de tétrahydrofurane (THF) distillé. Le mélange est agité jusqu'à dissolution complète des réactifs puis on ajoute ensuite goutte à goutte 0,4 ml (3 mmol, 3 eq) de diéthylazodicarboxylate (communément appelée DEAD) à la solution qui est

refroidie à 0°C. Il se forme immédiatement un précipité orange. Le mélange est ensuite porté à reflux à 70°C: le précipité se redissout progressivement au fur et à mesure que la température du mélange augmente (le précipité est totalement dissout au-dessus de 50°C) et la solution retrouve sa couleur jaune initiale.

Après 4 jours de reflux à 70°C, la solution est précipitée par ajout goutte à goutte dans un mélange 50/50 méthanol/eau de 400 ml avec 1% d'acide chlorhydrique. Le produit recueilli par filtration est redissout dans 30 ml de THF distillé puis agité pendant 24 heures. Afin de bien purifier le produit greffé et en extraire les chaînes alkyles non greffées, on opère deux précipitations/resolubilisations successives, (l'avancement de la purification est suivi par RMN ^1H). La dernière reprécipitation est effectuée dans l'éthanol au lieu du mélange méthanol/eau. Le produit obtenu est finalement séché pendant 24 heures sous vide à 60°C. RMN ^1H (200 MHz, $CDCl_3$) (figure 1): 8.46 (s, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.40 (s, 2H), 7.06 (s, 2H, J=8.8 Hz), 4.03 (t, 4H, -O-CH_2), 1.65 (m, 4H, $C_\beta H_2$), 1.22 (m, 36H, CH_2), 0.83 (t, 6H, CH_3); RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) (figure 2): 164.75, 155.18, 137.32, 133.17, 131.69, 124.83, 121.04, 119.47, 119.17,112.54, 68.82, 31.87, 31.84, 29.62, 29.51, 29.47, 29.32, 29.28, 29.12, 29.06, 28.72, 25.64, 22.64, 14.07;
Analyse élémentaire calculée pour une chaîne de polyimide greffée en C_{12} à 100%: C, 66.48; H, 6.61; N, 3.17; O, 10.85; F, 12.89; mesuré: C, 65.91; H, 6.13; N, 3.21; taux de greffage: 92 ± 2%;
Température de début de décomposition: 250°C.

Les figures 1 et 2 donnent le spectre RMN obtenu pour le polyimide 2c après différentes purifications.

La figure 1 représente le spectre RMN ^1H(CD_2Cl_2, 200 MHz) du polyimide 2c.

La figure 2 représente le spectre RMN ^{13}C (50 MHz, $CDCl_3$) du polyimide 2c.

Exemple 3 : Préparation d'une cellule à cristaux liquides

a) Un premier exemple a permis de monter une cellule cristal liquide (avec le 5CB) d'épaisseur 1,5 microns entre deux plaques de verre recouvertes d'ITO. L'une d'elles a subit une évaporation de SiO (épaisseur: 107 nm et angle d'incidence: 82,5°) pour donner un ancrage azimutal fort. L'autre a été recouverte du polyimide référencé 2h préparé selon l'exemple 1 (famille II substituants R3 = R4 = cyclohexyl-2-éthyle):

Etape 1 : dépôt par centrifugation du polymère à partir d'une solution à 1% en masse dans le dioxanne

Etape 2 : Recuit à 200° pendant 1h,

Etape 3 : Brossage (pour induire l'alignement azimutal) avec un rouleau textile- velours.

Les deux lames décrites sont assemblées pour réaliser une cellule BINEM®, fabriquée par la société Nemoptic. La cellule est remplie de cristal liquide 5 CB dopé (pas chiral: 6,13 microns). La cellule fonctionne avec des impulsions de 18 Volts avec un contraste de 20 à 22°.

b) Selon un autre exemple de l'invention le cristal liquide utilisé est un mélange adapté à la technologie BINEM®, dont la plage de fonctionnement s'étend de 18° à plus de 60° pour des impulsions de commande de 18 Volts.

Les ancrages planaires faibles selon l'invention ont les caractéristiques suivantes:

Les couches d'alignement sont stables, chimiquement et mécaniquement dans le temps, au contact des mélanges de cristaux liquides utilisés.

L'ancrage est planaire, à la précision des mesures utilisées, donc inférieur à 0,2°.

La force d'ancrage zénithale, mesurée par une technique de champ fort, pour le 5 CB à une température de 22°C est environ $L_z = 35$ nm, elle varie peu en fonction du polymère utilisé selon l'invention.

Plusieurs mélanges nématiques commerciaux ont été testés et la longueur d'extrapolation varie de 30 à 60 nm en fonction du nématique et de la température. Ces valeurs correspondent à des énergies d'ancrage zénithales beaucoup plus faibles que celles obtenues avec les polymères classiques utilisés dans les afficheurs.

La force de l'ancrage azimutal obtenu dépend du traitement réalisé sur les couches. Par brossage, on obtient par exemple des longueurs d'extrapolation azimutales entre 50 et 200 nm. La force d'ancrage azimutale après brossage est L_a = 120 nm pour le composé 2h. Ces valeurs sont compatibles avec le fonctionnement des cellules BINEM®.

La présente invention présente notamment les avantages suivants. La réalisation d'ancrage faible énergie selon l'état de la technique, c'est à dire avec une couche d'oxyde de silicium SiO, est opérée sous vide . Le processus de dépôt sous vide est long et coûteux, de plus il est difficile à contrôler.

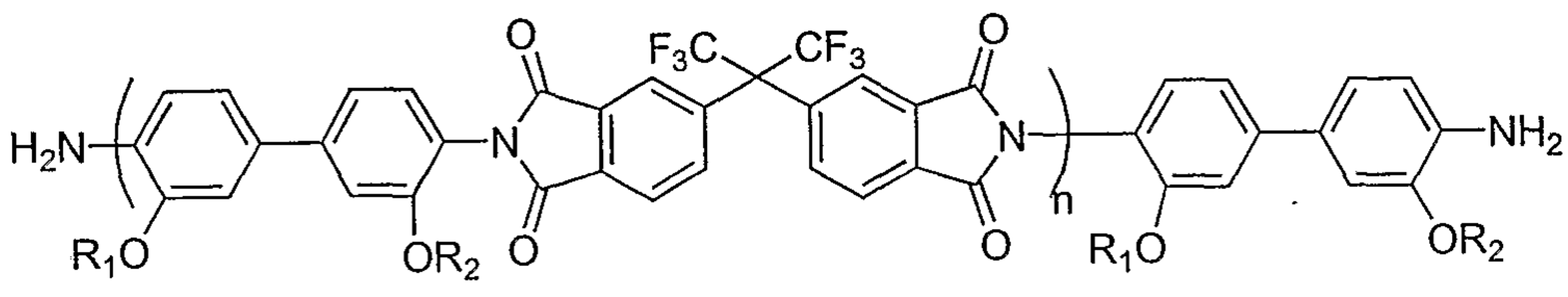
Comparée au procédé connu de réalisation d'ancrage faible énergie, l'utilisation d'une couche polymère selon la présente invention offre les avantages notables de simplicité et de coût de fabrication plus faible.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers qui viennent d'être décrits, mais s'étend à toutes variantes conformes à son esprit.

REVENDICATIONS

1. Polyimides pour la réalisation de couches d'ancrage de faible énergie dans les cellules à cristaux liquides nématiques selon les types suivants:

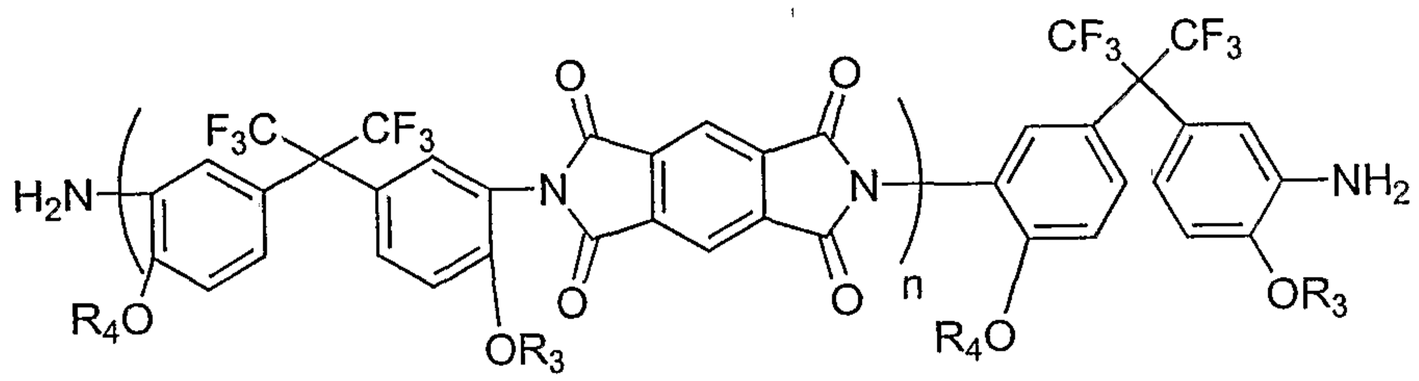
- polyimide dérivé du 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropanedianhydride (6FDA) et du 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphényle de formule I



(I)

dans laquelle les radicaux R_1 et R_2, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, aryl-alkyle, hétéroaryl-alkyle, cycloalkyl-alkyle, fluoroalkyle ou siloxane, et n est compris entre 1 et 20,

- polyimide dérivé de l'anhydride pyromellitique (PMDA) et de la 2,2-bis (3-amino-4-hydroxyphényl)hexafluoropropane (Bis-AP-AF) de formule II



(II)

dans laquelle les radicaux R_3 et R_4, identiques ou différents, ont la même signification que R1 et R2, et n est compris entre 1 et 20,

- les copolymères du polyimide (I) et du polyimide (II).

2. Polyimides selon la revendication 1, caractérisés en ce que les radicaux R_1 et R_2 sont identiques et les radicaux R_3 et R_4 sont identiques représentent indépendamment les uns des autres :

- un alkyle en C_8 à C_{18}, notamment le n-octyle, le n-dodécyle, le n-octadécyle, le 2-(éthyl)hexyle, ou
- le 2-(1-adamantyl)éthyle, ou le cyclohexyl-2-éthyle, ou
- un phényl-alkyle, notamment le 8-phényl-octyle, le 2-phényl-éthyle, ou
- le 2-(9-carbazolyl)éthyle.

3. Polyimides de formule (II) selon la revendication 2, caractérisés en ce que les radicaux R_3 et R_4 et les radicaux R_1 et R_2 sont identiques, et représentent le n-dodécyle ou le 2-cyclohexyléthyle.

4. Procédé de réalisation de cellules à cristaux liquides nématiques comprenant des plaques de confinement, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à:

- déposer sur un substrat un polyimide selon l'une des revendications 1 à 3,
- effectuer un recuit du polyimide en une ou plusieurs étapes, à une température comprise entre des températures de 100° et 230°C pendant une durée comprise entre quelques minutes et 2 heures,
- définir une orientation azimutale du dépôt de polyimide induisant un ancrage azimutal contrôlé du cristal liquide pour obtenir une faible énergie d'ancrage zénithale du cristal liquide sur au moins une de ses plaques de confinement.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que un ou plusieurs recuits sont effectués au cours des différentes étapes avant ou après l'étape consistant à définir un ancrage azimutal contrôlé du cristal liquide.

6. Procédé selon les revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que le recuit est opéré à une température de l'ordre de 200°C pendant 1 heure.

7. Procédé selon les revendications 4, 5 ou 6, caractérisé par le fait que l'étape consistant à assurer une orientation azimutale du cristal liquide est assuré par frottement du polyimide avec un rouleau de textile.

8. Procédé selon les revendications 4, 5, 6 ou 7, caractérisé par le fait que l'étape consistant à définir un ancrage azimutal contrôlé du cristal liquide est assuré par le dépôt du polyimide sur un substrat rendu déjà anisotrope par un traitement particulier tel qu'un autre polymère étiré, SiO ou un autre oxyde évaporé, un réseau gravé dans le substrat, imprimé ou photoinduit.

9. Procédé selon l'une des revendications 4 à 8, caractérisé par le fait que le polyimide est déposé sur un substrat par centrifugation.

10. Procédé selon l'une des revendications 4 à 9, caractérisé par le fait que le polyimide est déposé en solution dans un solvant à base de dioxanne, tétrahydrofuranne, N-méthylpyrrolidonne, diméthylsulfoxyde ou diméthylformamide.

11. Procédé selon l'une des revendications 4 à 10, caractérisé par le fait que l'épaisseur du dépôt polyimide est compris entre quelques nanomètres et 100 nm.

12. Dispositif à cristaux liquides nématiques bistable, utilisant au moins une couche d'ancrage faible énergie réalisée selon le procédé conforme à l'une des revendications 4 à 11.

13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé par le fait que la couche d'ancrage est déposée sur une électrode transparente ou réfléchissante.

14. Dispositif à cristaux liquides nématiques bistable comprenant au moins une plaque de confinement sur laquelle est déposé un substrat constitué d'un polyimide selon l'une des revendications 1 à 3.

15. Procédé de préparation des polyimides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il met en œuvre une réaction de Mitsunobu.

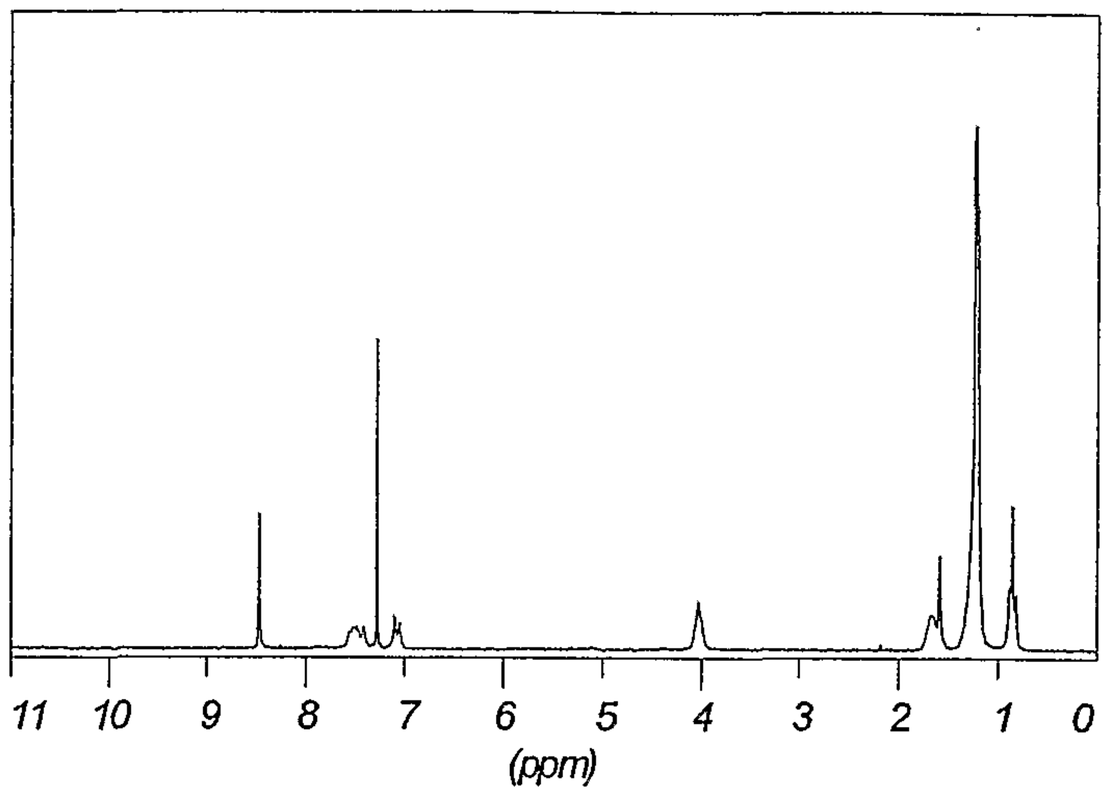


FIGURE 1

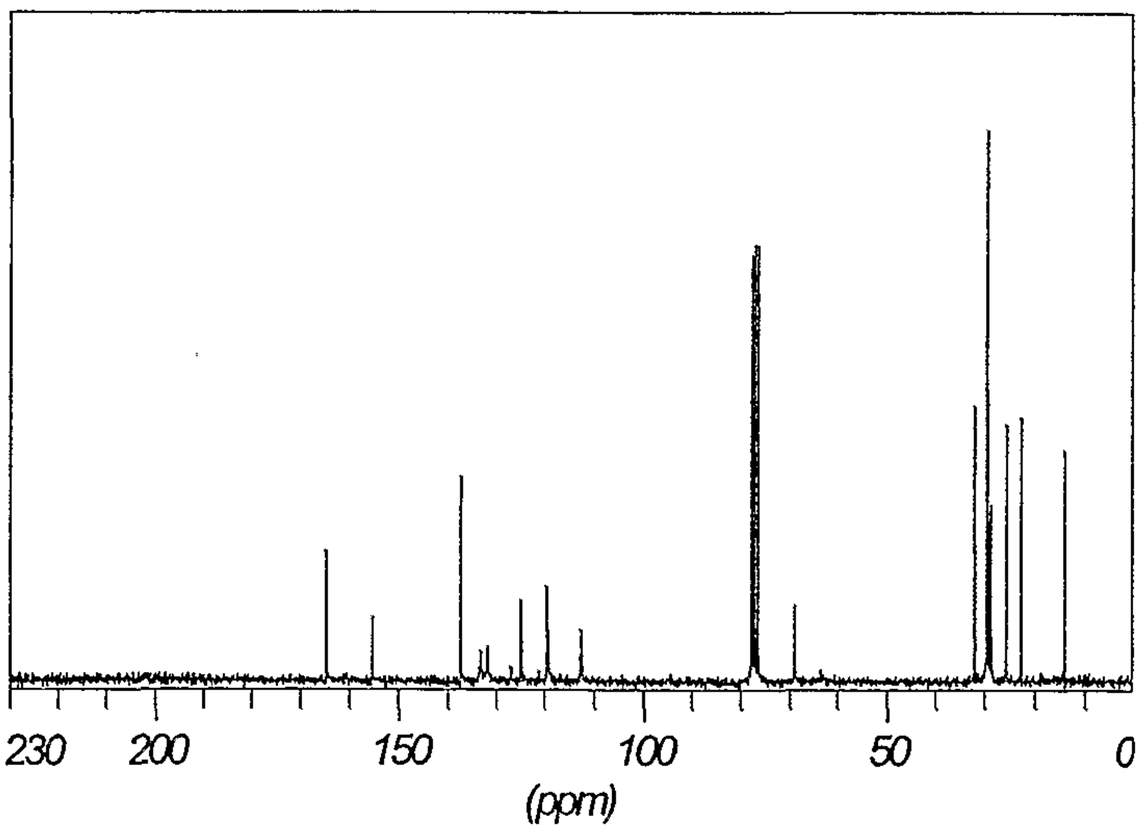


FIGURE 2