

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 19879

(54) Composition à base de cristal liquide pour dispositif électro-optique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 K 3/34; G 09 G 3/00.

(22) Date de dépôt 11 septembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Suisse* : 2 octobre 1979, n° 8863/79.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 1515 du 10-4-1981.

(71) Déposant : Société de droit suisse dite : EBAUCHES SA, résidant en Suisse.

(72) Invention de : Jacques Cognard, Trung Hieu Phan et Jürgen Markert.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Germain et Maureau,
Le Britannia - Tour C, 20, bd E.-Déruelle, 69003 Lyon.

1.

Composition à base de cristal liquide pour dispositif
électro-optique

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

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

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

20

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

30 Les premiers colorants utilisés dans des cristaux liquides étaient des colorants azoïques ou des dérivés de ceux-ci, comme divulgué notamment par D.L. White et G.N. Taylor, J. Appl. Phys. 45, 4718 (1974), par A. Bloom et al, Mol. Cryst. Liq. Compt. Letters 41, 1 (1977),

2.

et par J. Constant et al., Elec. Letters, 12, 514 1976.

Ces composés présentent généralement un paramètre d'ordre relativement élevé. Par contre, la plupart d'entre eux ne présentent pas une longueur d'onde de leur absorption maximum appropriée, et surtout les colorants azoïques ne sont pas suffisamment stables à la lumière, pour que l'on puisse envisager de les utiliser pour la fabrication de dispositifs d'affichage à cristal liquide commercialisables.

10 C'est pourquoi, des recherches ont été entreprises et ont permis de trouver des colorants qui ont une meilleure stabilité à la lumière. Par exemple, B.D.H. Chemicals Limited a divulgué, dans la publication de la demande de brevet européen 78300487.2, le fait que certaines
15 classes d'anthraquinones présentent une meilleure combinaison des propriétés souhaitées précitées. Ces classes d'anthraquinones sont plus particulièrement les p-anilino-1-hydroxy-4-anthraquinones et les di(p-anilino)-1,5-anthraquinones.

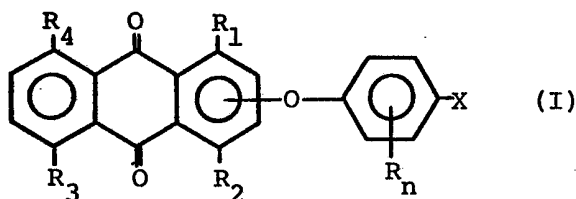
20 Bien que les composés anthraquinoniques précités aient apporté une amélioration sensible en tant que colorants des cristaux liquides par rapport aux composés azoïques, les présents inventeurs ont néanmoins poursuivi leurs investigations sur des structures anthraquinoniques analogues pour tenter de trouver d'autres classes
25 de composés susceptibles de constituer des combinaisons encore meilleures des propriétés requises pour l'utilisation dans les dispositifs d'affichage à cristal liquide.

30 En conséquence, le but de cette invention est de fournir une composition à base de cristal liquide contenant en solution un dérivé anthraquinonique utilisable comme colorant pléochroïque et présentant notamment un paramètre d'ordre élevé et une grande stabilité à la
35 lumière, cette composition étant destinée à être utili-

3.

sée dans des dispositifs électro-optiques, notamment dans des dispositifs d'affichage.

L'objet de cette invention, visant à atteindre le but précité, consiste en une composition à base de cristal liquide contenant au moins un colorant pléochroïque et destinée à être utilisée dans un dispositif électro-optique, caractérisée par le fait que le colorant est un composé anthraquinonique représenté par la formule générale (I),



dans laquelle R_1 est un groupe amino substitué ou non ou un groupe hydroxy ; R_2 est un atome d'hydrogène, un groupe amino substitué ou non, un groupe hydroxy ou un groupe cyano ; R_3 et R_4 identiques ou différents sont chacun un atome d'hydrogène, un groupe amino substitué ou non, un groupe hydroxy, un groupe nitro ou un groupe cyano ; R est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe alkyle inférieur ou un groupe alkoxy inférieur, et n est un nombre entier valant de 1 à 4, les R étant identiques ou différents lorsque n vaut de 2 à 4 ; et X est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe mercaptan, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C_1 à C_{16} , un groupe aryle substitué ou non, ou un groupement choisi parmi OR' , OAr , SR' , SAr , $COOR'$, $COOAr$, $COO-C_6H_4-R'$, $OOCR'$, $OOCAR$, $OOC-C_6H_4-R'$, $CONHR'$, $CONHAr$, NHR' , $NHAr$, $NHCOR'$, $NHCOAr$, $OCOOR'$, $OCOOAr$, $CH=N-C_6H_4-R'$, $N=CH-C_6H_4-R'$, $N=N-C_6H_4-R'$ et $N=N-C_6H_4-R'$, où R' est

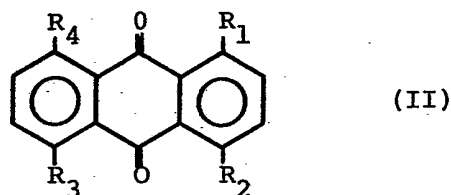
35

4.

un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C_1 à C_{10} .

Ainsi, les présents inventeurs ont constaté que des structures de bases anthraquinoniques, avec un groupe NH_2 ou OH en position 1, présentaient un paramètre d'ordre plus élevé lorsqu'une chaîne latérale était substituée sur le noyau anthraquinonique en position 2 ou en position 3, de préférence en position 2.

Comme structures de base anthraquinoniques, on peut citer à titre d'exemples les structures de formule (II) correspondant chacune à une nuance de couleur de base.



où R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont comme définis précédemment et combinés comme mentionné dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I Structures anthraquinoniques de base de formule (II)

	Formule (II)				Couleur	
	R_1	R_2	R_3	R_4	nuance	λ max. ($CHCl_3$) (nm) (*)
A	NH_2	NH_2	H	H	violet	544-580
B	NH_2	H	NH_2	H	orange	475
C	NH_2	NH_2	NH_2	NH_2	bleu-verdâtre	580-624
D	NH_2	OH	H	H	rouge	522-552
E	NH_2	OH	OH	NH_2	bleu	572-608
F	NH_2	OH	NH_2	OH	bleu	566-606
G	NH_2	NH_2	NO_2	H	bleu	558-604
H	NH_2	CN	H	H	jaune	460

(*) Il convient de relever qu'à l'exclusion de la structure B et H, les spectres présentent deux absorptions maximales.

L'introduction en position 2 ou 3 d'une chaîne latérale sur les structures de base de formule (II) conduit aux composés de formule (I) et est destinée à augmenter le paramètre d'ordre de ces structures de base, tout en maintenant les autres propriétés telles que la stabilité chimique et à la lumière, et en tenant compte du fait que la nature d'une chaîne latérale influence également d'une part la nuance de la couleur de la structure de base et d'autre part la solubilité de cette structure. Par exemple, le paramètre d'ordre du colorant de structure F est de 0,51 dans le cristal liquide "ROTN 103" de Hoffmann-La-Roche AG, tandis que le dérivé substitué en position 2 par un groupement $-O-C_6H_4-C_9H_{19}$ possède un paramètre d'ordre de 0,64.

En ce qui concerne la longueur de la chaîne latérale en position 2 ou 3, elle détermine en partie au moins la solubilité du composé de formule (I) et ne devrait par conséquent pas dépasser environ 24 atomes de carbone. Les substituants X et R_n du noyau benzénique présents dans la chaîne latérale en position 2 ont chacun de préférence au maximum 10 atomes de carbone, mais lorsque plusieurs de ces groupes sont présents simultanément, le total des atomes de carbone ne dépasse en principe pas environ 24. Au-dessus, le composé (I) risque de ne pas être suffisamment soluble dans le cristal liquide et par conséquent inutilisable comme colorant pour celui-ci.

L'invention sera maintenant illustrée au moyen d'exemples dans lesquels les propriétés de certains composés de formule (I) ont été étudiées. Plus particulièrement, la solubilité et le paramètre d'ordre des composés mentionnés dans le Tableau II ci-après ont été mesurés en utilisant les techniques connues suivantes :

6.

- Mesure de la solubilité (par colorimétrie)

Une solution saturée de chacun des composés 1 à 13 mentionnés dans le Tableau II est préparée dans un cristal liquide et la solution obtenue est filtrée. Puis, 100 μ l du filtrat sont prélevés et dissous dans 50 cc de chloroforme.

Ensuite, la densité optique de chaque solution est mesurée spectroscopiquement, et la concentration du colorant à saturation est déduite de cette mesure, le coefficient d'absorption ϵ étant connu dans le chloroforme.

Les résultats obtenus sont réunis sur le Tableau II.

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

- Détermination du paramètre d'ordre (S)

Une solution à 0,5 % de chaque composé 1 à 13 dans un cristal liquide est introduite dans une cellule de verre de 30 μ d'épaisseur revêtue d'un film d'alignement (SiO_x évaporé tangentiellement ou polyimide frotté). Puis la densité optique de chacune de ces solutions est mesurée à son maximum d'absorption en lumière polarisée d'une part lorsque la direction du polariseur est parallèle ($D_{//}$), d'autre part perpendiculaire (D_{\perp}), à la direction d'alignement, et le paramètre d'ordre est calculé d'après la relation suivante :

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

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

7.

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

TABLEAU II Propriétés des composés de formule (I)

Composé (I)		Propriétés physiques		Propriétés optiques λ max (CHCl ₃) (nm)	Paramètre d'ordre S (dans "ROTN 103")
No.	Struct. base (II)	Solubi- lité (%) (dans "ROTN 103")	PF (°C)		
1	D	-O-C ₆ H ₅	2,5	185-187,8	0,62 - 0,62
2	D	-O-C ₆ H ₄ -CH ₃	4,5	173-183	0,60 - 0,58
3	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₃ H ₇	7	134-135,6	0,60 - 0,59
4	D	-O-C ₆ H ₄ -CH(CH ₃) ₂	3	175,6-180	0,59 - 0,58
5	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	5	136-143	0,60 - 0,60
6	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₉ H ₁₉	1	44,9-54	0,59 - 0,60
7	D	-O-C ₆ H ₄ -O-C ₅ H ₁₁	3,5	142-146	0,57 - 0,57
8	F	-O-C ₆ H ₄ -C ₉ H ₁₉	2	produit visqueux	0,64 - 0,63
9	G	(3)-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*7,8	161-171	*0,58 - 0,58
10	G	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*4,0	167-176	*0,64 - 0,66
11	A	-O-C ₆ H ₅	*0,2	191-194	*
12	H	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*1,6	170,8-174,7	*
13	F	-O-C ₆ H ₅	*2	>360	*

NB. Les valeurs accompagnées d'un astérisque (*) ont été obtenues dans le cristal liquide "E7" de BDH Chemicals Ltd.

9.

En ce qui concerne la durée de vie du colorant anthraquinonique de formule (I) en solution dans le cristal liquide, elle dépend essentiellement de la stabilité du colorant à la lumière. La mesure de cette durée de vie a donc été effectuée de la façon suivante pour les composés 1 à 13 figurant dans le Tableau II.

Une cellule de verre, analogue à celle utilisée dans le cas de la détermination du paramètre d'ordre, et contenant une solution dans un cristal liquide choisi de chacun des composés précités, est soumise aux radiations d'une lampe "Xénon", filtrées de manière à reconstituer l'éclairement solaire à midi sous nos latitudes ("Sun-Test" de Leybold-Heraeus). L'épaisseur de la cellule ainsi que la concentration de chaque solution sont ajustées de façon à ce que la densité optique soit voisine de 1, et l'on mesure la durée au bout de laquelle cette densité optique atteint la moitié de sa valeur initiale. Dans le cas des composés de formule (I) figurant dans le Tableau II, tous ont présenté une demi-durée de vie supérieure à 1000 heures, ce qui est tout-à-fait suffisant en pratique pour une utilisation de ces composés comme colorants de cristaux liquides destinés à des cellules d'affichage, par exemple pour des montres ou pour des instruments de mesure.

Les composés de formule (I) utilisables comme colorants en solution dans des cristaux liquides pour dispositifs d'affichage peuvent être préparés par les méthodes conventionnelles de synthèse des composés anthraquinoniques ; à titre d'exemple, notamment pour illustrer la substitution d'une chaîne latérale en position 2 du noyau anthraquinonique, la préparation du composé 4 est décrite ci-après.

Préparation de 1' amino-1-hydroxy-4- (isopropyl-4-phénoxy)-
2-anthraquinone

Chauffer à 100°C un mélange de 1,3 g d'isopropyl-
5 4-phénol dissous dans 10 ml de diméthylformamide et 0,5 g
d'hydroxyde de potassium dissous dans 0,5 ml d'eau. Ajouter à ce mélange une solution de 2,0 g d' amino-1-bromo-
2-hydroxy-4-anthraquinone dissous dans 40 ml de diméthyl-
formamide, et augmenter la température progressivement
10 à 120-125°C et maintenir à cette température pendant
3 heures. Puis, verser le mélange réactionnel dans environ 100 ml d'eau et acidifier avec de l'acide acétique
glacial. Filtrer et laver avec de l'eau. Le colorant
rouge correspondant au composé 4 a ainsi été obtenu sous
15 une forme presque pure. Pour les besoins de l'évaluation,
une purification supplémentaire par chromatographie sur
colonne de gel de silice a été en outre effectuée.

Dans la composition selon l'invention, on peut utiliser un seul type de cristal liquide ou de préférence
20 un mélange de cristaux liquides tels que ceux commercialisés par exemple par BDH Chemicals Ltd. sous les références E3, E7, E8 ou E9 et dont les compositions respectives sont mentionnées dans la demande de brevet européen publiée No. 78300487.2 ou par Hoffmann-La Roche
25 sous la référence ROTN-103. Il s'agit de préférence de cristaux liquides nématiques à anisotropie positive ou négative, pouvant contenir ou non en plus un agent optiquement actif.

En outre, la composition selon l'invention peut
30 comporter plusieurs colorants de formule (I) ou éventuellement d'autres types de colorants anthraquinoniques, de même qu'un agent de cholestérisation et/ou un agent d'alignement. Comme agent cholestérique, on peut mentionner celui vendu par BDH Chemicals Ltd. sous la référence
35 "CB 15", qui est ajouté de préférence en une quantité

11.

d'environ 3 % par rapport à la composition totale. Comme agent d'alignement destiné à disperser les molécules des cristaux liquides perpendiculairement aux parois du dispositif électro-optique, on peut utiliser environ 5 2 % d'un surfactant, par exemple un monoester de sorbitol, le monolaurate de sorbitol convenant particulièrement bien.

Enfin, le colorant pléochroïque de formule (I) est présent en général dans la composition selon l'invention 10 en une quantité correspondant à environ 0,5 à 5 % de la composition totale, par exemple de préférence environ 1,5 %.

Comme mélanges eutectiques de cristaux liquides utilisables dans les compositions selon l'invention, on 15 peut mentionner à titre d'exemple le "TN 103" de Hoffmann-La Roche (CH) et le ZLI 1132" de Merck Co., (USA) dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

20	Nom commercial	Structure	T_{NI} (°C)	$\Delta\epsilon$
	TN 103	cyano-esters	81,4	+ 25,6
	ZLI 1132	phényl-cyclohexane	70	+ 10,3

(T_{NI} = température de la transition nématique-isotropique
25 $\Delta\epsilon$ = anisotropie diélectrique).

Dans le Tableau III ci-après sont mentionnés quelques exemples de compositions selon l'invention, permettant le fonctionnement à 4,5 V d'une cellule d'affichage 30 de 8 μm d'épaisseur par exemple pour montres ou appareils de mesure.

La concentration en agent cholestérisant "CB 15" est choisie de telle sorte que le pas de l'hélice cholestérique induite corresponde à l'épaisseur choisie, et la 35 concentration en colorant est choisie en fonction de l'apparence désirée.

12.

TABLEAU III : Exemple de compositions selon l'invention

	Colorant No.	CL	Colorant (%)	"CB 15" (%)	T _{NI} (°C)
5	2	TN 103	3,9	4,79	80,2
	3	TN 103	6,3	4,79	80,3
	4	TN 103	2,4	4,79	79,9
	7	TN 103	3,4	4,79	81,0
10	8	TN 103	1,8	4,79	75,3
	12	ZLI 1132	0,1	3,31	72,4

Bien entendu d'autres matrices (Host) de cristal
liquide peuvent aussi convenir, et son choix sera fait
15 en fonction de l'application prévue.

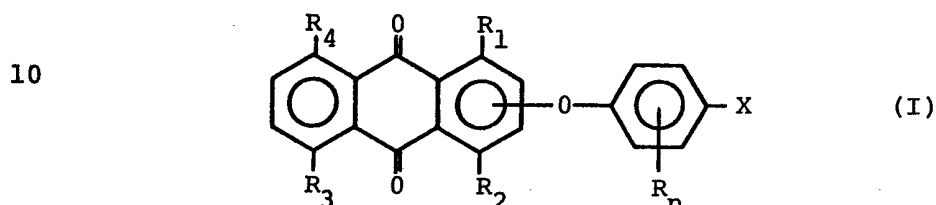
Bien entendu diverses modifications peuvent être
apportées par l'homme de l'art à la composition qui vient
d'être décrite uniquement à titre d'exemples non limita-
tifs sans sortir du cadre de l'invention.

20

13.

REVENDECATIONS

1. Composition à base de cristal liquide contenant
au moins un colorant pléochroïque et destinée à être
5 utilisée dans un dispositif électro-optique, caracté-
risée par le fait que le colorant est un composé anthra-
quinonique représenté par la formule générale (I),



dans laquelle R_1 est un groupe amino substitué ou non
15 ou un groupe hydroxy, R_2 est un atome d'hydrogène, un
groupe amino substitué ou non, un groupe hydroxy ou un
groupe cyano, R_3 et R_4 identiques ou différents sont
chacun un atome d'hydrogène, un groupe amino substitué
ou non, un groupe hydroxy, un groupe nitro ou un groupe
20 cyano ; R est un atome d'hydrogène, un atome d'halogène,
un groupe hydroxy, un groupe alkyle inférieur ou un grou-
pe alkoxy inférieur, et n est un nombre entier valant
de 1 à 4, les R étant identiques ou différents lorsque
 n vaut de 2 à 4 ; et X est un atome d'hydrogène, un ato-
25 me d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe mercaptan,
une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C_1
à C_{16} , un groupe aryle substitué ou non, ou un groupe-
ment choisi parmi OR' , OAr , SR' , SAr , $COOR'$, $COOAr$,
 $COO-C_6H_4-R'$, $OOCR'$, $OOCAR$, $OOC-C_6H_4-R'$, $CONHR'$, $CONHAr$,
30 NHR' , $NHAr$, $NHCOR'$, $NHCOAr$, $OCOOR'$, $OCOOAr$, $CH=N-C_6H_4-R'$,
 $N=CH-C_6H_4-R'$, $N=N-C_6H_4-R'$ et $N=N-C_6H_4-R'$, où R' est un
atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle linéaire, rami-
fiée ou cyclique en C_1 à C_{10} .

35

14.

2. Colorant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la structure de base anthraquinonique substituée en position 2 ou 3 est choisie parmi le groupe comprenant la diamino-1,4-anthraquinone, la diamino-1,5-anthraquinone, la amino-1-hydroxy-4-anthraquinone, la
5 diamino-1,8-dihydroxy-4,5-anthraquinone, la diamino-1,4-nitro-5-anthraquinone, la tétramino-1,4,5,8-anthraquinone, la diamino-1,5-dihydroxy-4,8-anthraquinone et l' amino-1-cyano-4-anthraquinone.

10

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure de base anthraquinonique consiste en la amino-1-hydroxy-4-anthraquinone et que le substituant en position 2 du noyau anthraquinonique
15 est choisi parmi les groupements $\text{O-C}_6\text{H}_5$, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3)_2$, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_9\text{H}_{19}$ et $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_5\text{H}_{11}$.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée
20 par le fait que la structure de base anthraquinonique consiste en la diamino-1,5-dihydroxy-4,8-anthraquinone et que le substituant en position 2 du noyau anthraquinonique est le groupement $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_9\text{H}_{19}$ ou le groupement $\text{O-C}_6\text{H}_5$.

25

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure de base anthraquinonique consiste en la diamino-1,4-nitro-5-anthraquinone et que le substituant en position 2 ou en position 3 du noyau
30 anthraquinonique est le groupement $\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_9$.

6. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure de base anthraquinonique consiste en l' amino-1-cyano-4-anthraquinone et que le
35 substituant en position 2 du noyau anthraquinonique est

15.

le groupement $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$.

7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que la structure de base anthraquinonique
5 consiste en la diamino-1,4-anthraquinone et que le substituant en position 2 du noyau anthraquinonique est le groupement $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$.

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

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée
15 par le fait qu'elle comporte un agent optiquement actif induisant une structure cholestérique et/ou un agent d'alignement.

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

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

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

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