

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 466 494

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 colo-
rant 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 dis-
positif d'affichage, il doit présenter au moins les pro-
priétés suivantes :

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

20

En outre, un tel colorant doit présenter un para-
mètre 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 con-
25 traste élevé puisse être obtenu. Enfin, la structure
de base des composés envisagés doit bien entendu corres-
pondre 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 de composés susceptibles de constituer des combinaisons encore meilleures des propriétés requises pour l'utilisation dans les dispositifs d'affichage à cristal liquide.

25 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 30 lumière, cette composition étant destinée à être utilisée.

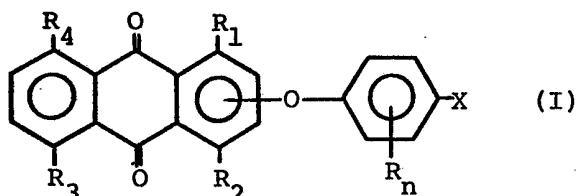
3.

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),

10

15



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 20 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 30 à C_{16} , un groupe aryle substitué ou non, ou un groupeement choisi parmi OR' , OAr , SR' , SAr , $COOR'$, $COOAr$, $COO-C_6H_4-R'$, $OOCR'$, $OOCAr$, $OOC-C_6H_4-R'$, $CONHR'$, $CONHAr$, NHR' , $NHAr$, $NHCOR'$, $NHCOAr$, $OOCOR'$, $OCOOAr$, $CH=N-C_6H_4-R'$, $N=CH-C_6H_4-R'$, $N=N-C_6H_4-R'$ et $N=N-C_6H_4-R'$, où R' est

35

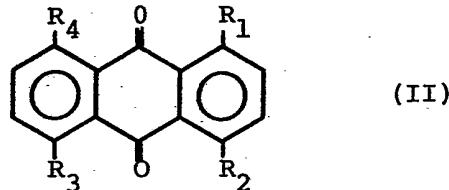
0

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.

15



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)

25	Formule (II)				nuance	Couleur	λ max. ($CHCl_3$) (nm) (*)
	R_1	R_2	R_3	R_4			
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, 5 100 µl du filtrat sont prélevés et dissous dans 50 cc de chloroforme.

Ensuite, la densité optique de chaque solution est mesurée spectroscopiquement, et la concentration 10 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.

15 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.

20

- 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 25 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 30 est parallèle (D_{\parallel}), d'autre part perpendiculaire (D_{\perp}), à la direction d'alignement, et le paramètre d'ordre est calculé d'après la relation suivante :

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

35

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

7.

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

TABLEAU II Propriétés des composés de formule (I)

No.	Struct. base (II)	Composé (I)	Propriétés physiques		λ max (CHCl ₃) (nm)	Propriétés optiques	Paramètre d'ordre S (dans "ROTN 103")
			solubilité (%) (dans "ROTN 103")	PT (°C)			
1	D	-O-C ₆ H ₅	2,5	185-187,8	519 - 556	519 - 556	0,62 - 0,62
2	D	-O-C ₆ H ₄ -CH ₃	4,5	173-183	496 - 554	496 - 554	0,60 - 0,58
3	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₃ H ₇	7	134-135,6	514 - 550	514 - 550	0,60 - 0,59
4	D	-O-C ₆ H ₄ -CH(CH ₃) ₂	3	175,6-180	516 - 552	516 - 552	0,59 - 0,58
5	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	5	136-143	496 - 554	496 - 554	0,60 - 0,60
6	D	-O-C ₆ H ₄ -C ₉ H ₁₉	1	44,9-54	519 - 552	519 - 552	0,59 - 0,60
7	D	-O-C ₆ H ₄ -O-C ₅ H ₁₁	3,5	142-146	512 - 550	512 - 550	0,57 - 0,57
8	F	-O-C ₆ H ₄ -C ₉ H ₁₉	2	produit visqueux	564 - 604	564 - 604	0,64 - 0,63
9	G	(3)-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*7,8	161-171	552 - 592	552 - 592	*0,58 - 0,58
10	G	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*4,0	167-176	552 - 592	552 - 592	*0,64 - 0,66
11	A	-O-C ₆ H ₅	*0,2	191-194	582	582	* 0,67
12	H	-O-C ₆ H ₄ -C ₄ H ₉	*1,6	170,8-174,7	460	460	* 0,58
13	F	-O-C ₆ H ₅	*2	>360	618	618	0,61

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-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.

10.

Préparation de l'aminol-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'aminol-1-bromo-2-hydroxy-4-anthraquinone dissous dans 40 ml de diméthylformamide, 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
	8	TN 103	1,8	4,79	75,3
	12	ZLI 1132	0,1	3,31	72,4

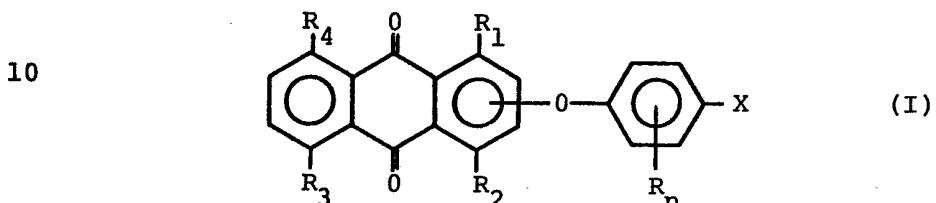
Bien entendu d'autres matrices (Host) de cristal liquide peuvent aussi convenir, et son choix sera fait 15 en fonction de l'application prévue.

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 limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

13.

REVENDICATIONS

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



15 dans laquelle R₁ est un groupe amino substitué ou non ou un groupe hydroxy, R₂ est un atome d'hydrogène, un groupe amino substitué ou non, un groupe hydroxy ou un groupe cyano, R₃ et R₄ 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 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 25 d'halogène, un groupe hydroxy, un groupe mercaptan, une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C₁ à C₁₆, un groupe aryle substitué ou non, ou un groupement choisi parmi OR', OAr, SR', SAR, COOR', COOAr, COO-C₆H₄-R', OOCR', OOCAr, OOC-C₆H₄-R', CONHR', CONHAr, 30 NHR', NHAr, NHCOR', NHCOAr, OCOOR', OCOOAr, CH=N-C₆H₄-R', N=CH-C₆H₄-R', N=N-C₆H₄-R' et N=N-C₆H₄-R', où R' est un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle linéaire, ramifiée ou cyclique en C₁ à C₁₀.

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 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 est choisi parmi les groupements $O-C_6H_5$, $O-C_6H_4-CH_3$, $O-C_6H_4-C_3H_7$, $O-C_6H_4-CH(CH_3)_2$, $O-C_6H_4-C_4H_9$, $O-C_6H_4-C_9H_{19}$ et $O-C_6H_4-O-C_5H_{11}$.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée 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 $O-C_6H_4-C_9H_{19}$ ou le groupement $O-C_6H_5$.

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 anthraquinonique est le groupement $O-C_6H_4-C_4H_9$.

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 substituant en position 2 du noyau anthraquinonique est

15.

le groupement $O-C_6H_4-C_4H_9$.

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 $O-C_6H_5$.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée 10 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).