

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 82 18823

⑤④ Composé cristallin liquide chiral et compositions et affichage de type soluté-solvant le contenant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 319/06; C 09 K 3/34; G 09 G 3/00
// C 09 B 29/09.

②② Date de dépôt..... 9 novembre 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *US, 9 novembre 1981, n° 319,349.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 19 du 13-5-1983.

⑦① Déposant : Société dite : TIMEX CORPORATION. — US.

⑦② Invention de : Nicholas Sethofer et Michael O. Harper.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un composé cristallin liquide chiral et des compositions et un affichage de type soluté-solvant le contenant.

De façon générale, l'invention concerne les affichages
5 électro-optiques améliorés, en particulier ceux de type soluté-solvant ("guest-host") et des mélanges de cristaux liquides ainsi que des additifs chiraux utiles comme milieux solvants dans de tels affichages pour fournir un contraste amélioré pour une faible tension appliquée selon le mode multiplexé.

10 La famille des dispositifs d'affichage électro-optique connus généralement sous le nom de dispositifs de type soluté-solvant a une grande utilité potentielle pour l'affichage de l'information par exemple dans le cas des montres ou des horloges digitales, des machines à calculer et d'autres instruments. Le dispositif de type
15 soluté-solvant classique comprend une paire de substrats transparents parallèles plats portant des segments constituant des électrodes sur leurs surfaces en vis-à-vis et un mélange de composés cristallins liquides nématiques solvants et d'un composé colorant dichroïque dissous scellé entre les substrats et les électrodes. Dans cette
20 disposition, les molécules de colorant dissoutes tendent à prendre l'orientation des molécules cristallines liquides solvantes par rapport aux substrats espacés. La structure et le fonctionnement de tels dispositifs d'affichage électro-optique de type soluté-solvant sont bien connus comme indiqué dans les brevets des Etats-Unis
25 d'Amérique n° 3 551 026, n° 4 241 339, n° 4 257 682 et n° 4 266 859.

Dans un type d'affichage de type soluté-solvant, les molécules cristallines liquides dissoutes et par conséquent les molécules de colorant solvantes sont alignées avec leurs grands axes
30 parallèles (de façon homogène) par rapport aux substrats espacés à l'arrêt (off). Cependant, lorsqu'on produit un champ électrique entre les segments constituant les électrodes, les molécules cristallines liquides s'alignent perpendiculairement (de façon homéotrope) par rapport aux substrats de même que les molécules de colorant dissoutes. Comme les molécules de colorant dichroïque n'absorbent
35 que la lumière dont le vecteur électrique est disposé selon le grand axe du colorant, les molécules de colorant à alignement homéotrope

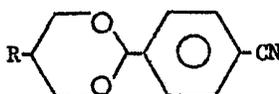
absorbent peu de lumière et le mélange cristal-liquide colorant entre les segments constituant des électrodes activés apparaît essentiellement incolore ou transparent à la personne qui observe la lumière incidente. Bien entendu, les zones alignées de façon homogène du mélange apparaissent colorées ou foncées par suite de l'orientation perpendiculaire des molécules de colorant par rapport à la lumière incidente. On obtient ainsi un affichage ayant des chiffres ou des symboles clairs ou incolores sur un fond foncé ou coloré.

Cependant, de tels dispositifs d'affichage de type soluté-solvant présentent un inconvénient important car, au mieux, les molécules de colorant alignées de façon homogène n'absorbent que 50% de la lumière frappant le dispositif, ce qui crée un mauvais contraste de l'affichage. Cette limitation est due au fait que seule une direction de polarisation de la lumière incidente a son vecteur électrique aligné selon le grand axe de la molécule de colorant, tandis que l'autre direction de polarisation a son vecteur électrique aligné transversalement au grand axe du colorant. On a proposé pour supprimer cet inconvénient d'utiliser des techniques bien connues d'alignement de la surface du substrat, telles qu'un adoucissage pour provoquer une torsion de 90° (hélice) du grand axe des molécules de cristal liquide alignées de façon homogène d'un substrat à l'autre tout comme dans les dispositifs d'affichage électro-optique à cristal liquide nématique à torsion, voir par exemple les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 833 287 et n° 4 145 114. Le but de cette structure moléculaire hélicoïdale est d'assurer que, indépendamment de l'orientation du vecteur électrique de la lumière incidente, il existe une molécule de colorant à une certaine distance entre les substrats espacés ayant son grand axe parallèle au vecteur pour effectuer l'absorption. On peut donc obtenir une absorption de 90% ou plus de la lumière incidente. Cependant, malheureusement, comme il est bien connu dans les dispositifs à cristaux liquides nématiques à torsion classiques, les cristaux liquides solvants présentent une biréfringence positive et tendent à se comporter comme un guide d'onde optique, si bien que la polarisation de la lumière transmise à travers le dispositif est tordue. Les affichages de type soluté-solvant faits de composés cristallins liquides biréfringents positifs sont

optiquement équivalents à un dispositif de type soluté-solvant aligné de façon homogène sans torsion avec le mauvais contraste correspondant.

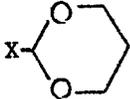
La possibilité d'utiliser un cristal liquide solvant
 5 ou un mélange de tels cristaux avec des propriétés biréfringentes minimes dans de tels dispositifs d'affichage de type soluté-solvant à torsion pour accroître le contraste a été initialement proposée par Taylor dans Journal of Applied Physics 45(11), novembre 1974 à la page 4.721. Cependant, un mélange pratique de composés cristallins
 10 liquides ayant une biréfringence suffisamment faible n'est pas actuellement connu et n'a pas été à ce jour mis au point par les chercheurs. Les composés de type cyclohexylcyclohexane synthétisés pour la première fois par Eidenschink et coll., Angew. Chem. 133, p. 90 (1978) ont certainement des propriétés de biréfringence suffi-
 15 samment faibles pour les affichages de type soluté-solvant à torsion, mais les mélanges contenant ces composés sont généralement smectique plutôt que nématique à la température ordinaire et ont également une faible anisotropie diélectrique qui conduit à des temps de réponse trop lents pour être acceptables pendant l'opération d'affichage et/ou
 20 qui nécessite une tension de fonctionnement plus élevée. Les phénylcyclohexanes décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 130 502 nécessitent des tensions plus élevées et fournissent un contraste plus faible qui ne conviennent pas aux affichages électro-optiques multiplexés.

25 La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 136 855 déposée le 3 avril 1980 de la demanderesse décrit des composés cristallins liquides de formule :



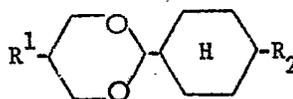
où R est un radical alkyle, alcoxy, aryle, aryloxy, carboxy ou ester
 30 carboxylique. Ces composés ont un seuil de tension électrique très bas d'environ 0,6 V et une biréfringence optique relativement faible

de $\Delta n = 0,1$. Les brevets de la République Démocratique d'Allemagne n° 139 852 et n° 139 867 décrivent des composés de dioxanne de

5 formule générale  et des mélanges cristallins liquides contenant de tels composés.

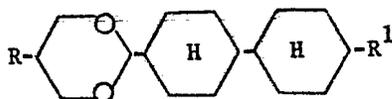
La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 135 381 déposée le 28 mars 1980 de la demanderesse décrit des composés liquides de formule :

10



dans laquelle R et R¹ peuvent représenter des radicaux alkyles ou alcoxy à chaîne droite semblables ou différents. Ces composés présentent des biréfringences optiques extrêmement faibles de $\Delta n = 0,05$ et, dans certains cas, de 0,005. Des composés cristallins liquides de formule :

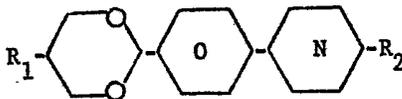
20



25 dans laquelle R et R¹ sont comme décrits, figurent également dans la demande de brevet précitée ainsi que dans les demandes de brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 219 672 déposée le 24 décembre 1980 de la demanderesse et n° 226 298 déposée le 19 janvier 1981 de la demanderesse et sont utiles pour élever le point de clarification de compositions cristallines liquides.

Egalement, la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 219 673 déposée le 24 décembre 1980 de la demanderesse décrit des composés cristallins liquides tricycliques de formule :

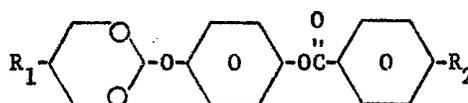
30



dans laquelle R_1 est de façon typique un radical alkyle et R_2 est de façon typique un radical alkyle, alcoxy, nitro ou cyano et le cycle N peut être un cycle benzène ou cyclohexyle. Ces composés sont également utiles pour élever le point de clarification de compositions
5 cristallines liquides.

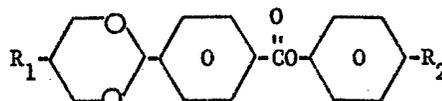
Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 200 580 décrit des composés de formule :

10



dans laquelle R_1 est un radical alkyle à chaîne droite ayant 1 à 10 atomes de carbone et R_2 est un radical alkyle, alcoxy, acyloxy, alkylcarbonato ayant 1 à 10 atomes de carbone, CN ou NO_2 .

La demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique
15 n° 212 303 déposée le 3 décembre 1980 de la demanderesse décrit des composés cristallins liquides de formule :



20 dans laquelle R_1 et R_2 sont comme décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 200 580.

Des composés de type dioxanne-1,3 ayant une utilité pharmaceutique sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 085 222. Cependant, ces composés ne présentent pas un comportement
25 de cristaux liquides et ne sont pas utiles dans des affichages électro-optiques.

On connaît également des compositions cristallines liquides chirales ou contenant des additifs chiraux. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 195 916 illustre des esters

chiraux et leur emploi dans des affichages électro-optiques. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 219 256 décrit des composés de type bicyclo[2.2.2]octane cyanophénylalkyl-substitué dont le substituant alkyle peut contenir un centre chiral. Des composés tricycliques, en particulier des esters d'acide trans-alkyl-4-cyclohexanecarboxylique-1 et des dérivés de type ester de bicyclo[2.2.2]octanecarboxy-1 alkyl-4-substitué dont le radical alkyle peut comporter un centre chiral, sont décrits respectivement dans les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 4 113 647 et n° 4 261 652.

10 Les additifs chiraux couramment utilisés tels que ceux de type nonanoate de cholestéryle produisent une hélice moléculaire à pas court dans les mélanges cristallins liquides mais présentent une anisotropie diélectrique faible. Certains composés optiquement actifs connus tels que le cyano-4 (méthyl-2 butyl)-4' biphényle
15 (CB-15, fourni par BDH, Ltd.) ne produisent qu'un pas modéré de l'hélice et ne présentent qu'une anisotropie diélectrique modérée, ces propriétés ne convenant pas à une opération multiplexée à basse tension.

On recherche donc toujours une composition cristalline
20 liquide solvante ayant une biréfringence optique nettement plus faible que celle des mélanges dont on dispose actuellement avec d'autres propriétés requises et des additifs chiraux améliorés compatibles avec la composition solvante pour obtenir un affichage électro-optique de type soluté-solvant ayant un contraste amélioré, c'est-à-dire un
25 rapport de contraste de 3/1 à des tensions d'environ 3 V.

L'invention a pour objet :

une composition cristalline liquide solvante ayant une faible biréfringence optique, un faible seuil de tension électro-optique, une faible tension de saturation et une courbe de saturation très
30 inclinée;

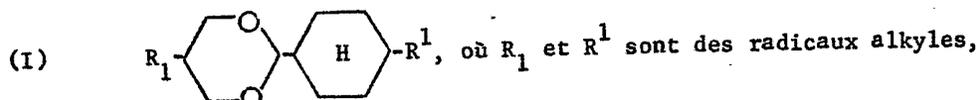
un nouveau composé chiral utile comme additif dans les compositions cristallines liquides, en particulier celles fournies ici;

une composition cristalline liquide de type soluté-solvant cholestérique à changement de phase comprenant le nouvel
35 additif chiral et un ou plusieurs colorants pléochroïques et présentant un contraste amélioré tel qu'un rapport de contraste d'au moins 3/1 au moins dans le mode de fonctionnement biphélexé à des tensions de 3 V ou moins; et

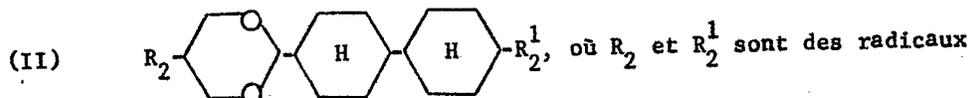
un dispositif d'affichage électro-optique de type soluté-solvant qui comprend un moyen d'alignement accroissant le contraste.

La composition cristalline liquide solvante de

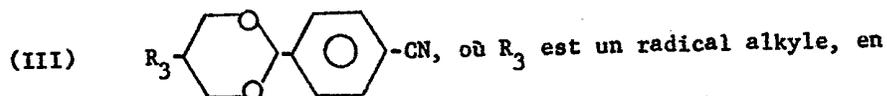
5 l'invention comprend les composés suivants correspondant aux formules indiquées.



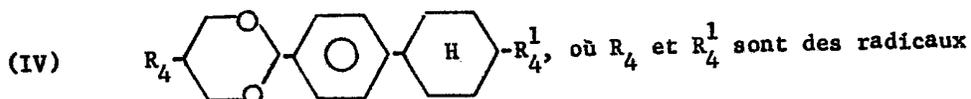
10 en particulier à chaîne droite, et plus particulièrement R_1 est un radical éthyle et R^1 est un radical pentyle,



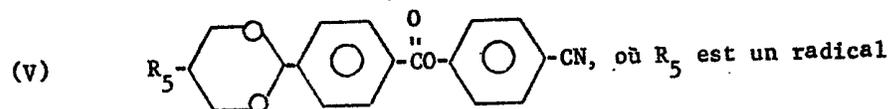
15 alkyles, en particulier à chaîne droite, et plus particulièrement R_2 est un radical éthyle et R_2^1 est un radical pentyle,



20 particulier à chaîne droite, et plus particulièrement un radical butyle, pentyle, hexyle ou heptyle,



25 alkyles, en particulier à chaîne droite, et plus particulièrement R_4 est un radical propyle et R_4^1 est un radical pentyle ou heptyle,



30 alkyle, en particulier à chaîne droite, et plus particulièrement un radical propyle, butyle ou pentyle.

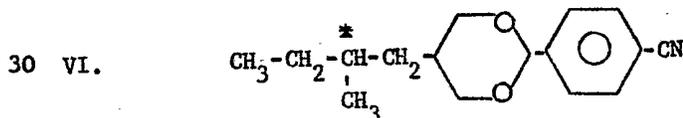
Les composés I à V sont présents sous la configuration de l'isomère trans.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de la composition cristalline liquide nématique solvante, le composé I est présent à raison de 5 à 25% en poids, le composé II à raison de 5 à 25% en poids, les composés III à raison de 40 à 80% en poids au total, les composés IV à raison de 10 à 40% en poids au total et les composés V à raison de 5 à 10% en poids au total.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré des compositions cristallines liquides solvantes, les composés sont présents comme suit :

	<u>% en poids</u>
10 Ethyl-5 (pentyl-4 cyclohexyl)-2 dioxanne-1,3	5-25
Ethyl-5 (pentyl-4 cyclohexyl)-4 cyclohexyl]-2 dioxanne-1,3	5-25
Butyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3	10-30
15 Pentyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3	10-30
Hexyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3	10-30
Heptyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3	10-30
Propyl-5 [(pentyl-4 cyclohexyl)-4 phényl]-2 dioxanne-1,3	5-25
20 Propyl-5 [(heptyl-4 cyclohexyl)-4 phényl]-2 dioxanne-1,3	5-25
(Propyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle	1-5
(Butyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle	1-5
25 (Pentyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle	1-5

Le nouveau composé chiral de l'invention a pour formule :



où * représente un atome de carbone asymétrique. Ce composé chiral est utile comme additif de compositions cristallines liquides, en particulier des compositions cristallines liquides solvantes décrites ici, en des quantités ajoutées d'environ 1 à 10% en poids.

L'invention fournit également une composition électro-optique de type soluté-solvant cholestérique à changement de phase, améliorée du fait qu'elle comprend dans la composition solvante précitée l'additif chiral décrit ci-dessus avec un ou plusieurs
5 colorants pléochroïques.

L'invention fournit également un dispositif d'affichage électro-optique de type soluté-solvant amélioré ayant un dispositif d'alignement accroissant le contraste sur le substrat d'affichage, de préférence en combinaison avec la composition de type soluté-
10 solvant cholestérique de l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples de réalisation et en se référant aux dessins annexés sur lesquels :

15 - la figure 1 est un graphique de la transmission de la lumière en fonction de la tension pour la composition cristalline liquide nématique de l'exemple I;

- la figure 2 est un graphique semblable pour la composition cristalline liquide cholestérique obtenue par addition de 3%
20 en poids du nouvel additif chiral à la composition de l'exemple I;

- la figure 3 est un graphique semblable pour la composition cristalline liquide de type soluté-solvant cholestérique obtenue par addition de 0,8% en poids de colorant pléochroïque à la composition de la figure 2;

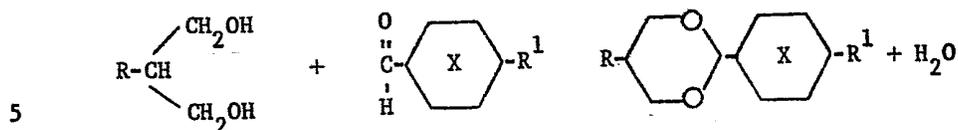
25 - la figure 4 est une illustration schématique d'un dispositif électro-optique de type soluté-solvant comprenant les caractéristiques de l'invention;

- la figure 5 est une vue agrandie de la figure 4 illustrant schématiquement l'angle d'inclinaison préféré des molécules
30 de soluté-solvant par rapport aux substrats d'affichage; et

- la figure 6 est un graphique de la transmission de la lumière en fonction de la tension pour l'affichage de la figure 5 avec la composition de type soluté-solvant cholestérique de l'invention.

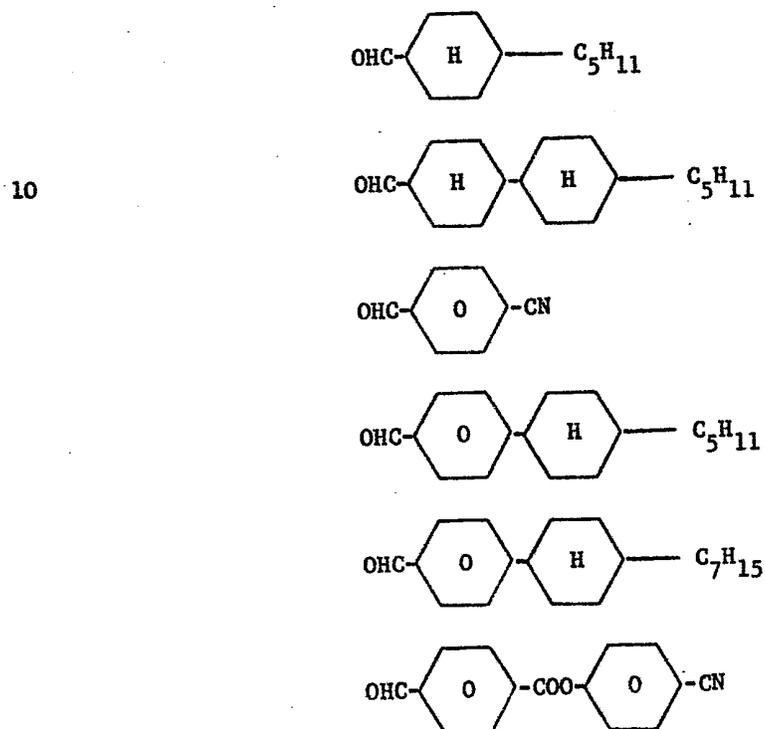
35 Les modes de réalisation préférés de l'invention vont maintenant être décrits.

On peut préparer les composés I à VI précédents de la façon suivante :



où R représente une chaîne alkyle, de préférence une chaîne droite en C₂ à C₅ ou l'isomère optiquement actif du radical méthyl-2 butyle

(dans le composé VI) et $\text{OHC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{---} \text{X} \text{---} \text{R}^1$ représente :



15 On trouvera les modes de synthèse exacts des types de composés I à V dans les demandes de brevets des Etats-Unis d'Amérique suivantes dont le contenu est incorporé ici à titre de référence :
Composé I - demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 135 381 déposée le 28 mars 1980 de la demanderesse.

Composé II - demandes de brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 219 672 déposée le 24 décembre 1980 de la demanderesse et n° 226 298 déposée le 19 janvier 1981 de la demanderesse.

5 Composé III - demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 136 855 déposée le 3 avril 1980 de la demanderesse.

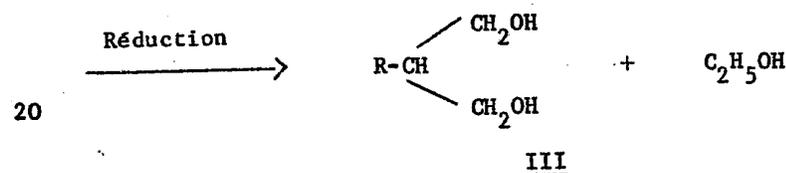
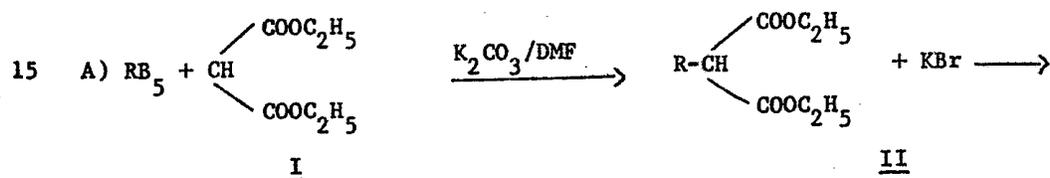
Composé IV - demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 219 673 déposée le 24 décembre 1980 de la demanderesse.

Composé V - demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 212 303 déposée le 3 décembre 1980 de la demanderesse.

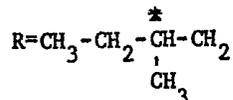
10 Une illustration de la préparation du nouveau composé chiral figure dans l'exemple suivant :

EXEMPLE I

(+)-(méthyl-2 butyl)-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3.



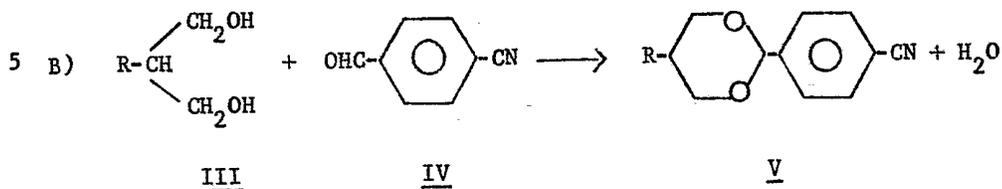
où



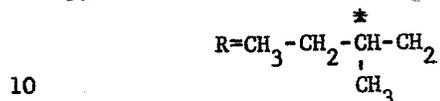
25 On effectue l'alkylation d'un ester de l'acide malonique avec du carbonate de potassium dans du diméthylformamide, le mélange réactionnel étant agité pendant une semaine à la température ordinaire pour obtenir un rendement d'environ 90% du composé II. On se procure le bromure de méthyl-2 butyle optiquement actif auprès d'Aero Chemical

30 Co., Newark, New Jersey. Pour une description complète du stade de synthèse ci-dessus, voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 298 528. On effectue la réduction de l'ester alkylmalonique

avec de l'hydrure de lithium et d'aluminium dans l'éther diéthylique selon le procédé décrit dans Fieser & Fieser : "Reagents for Organic Syntheses", Vol. 1, page 584.



où



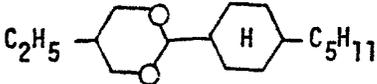
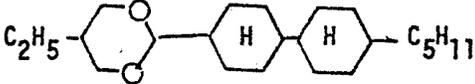
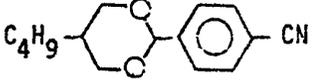
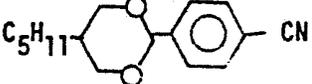
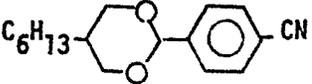
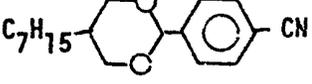
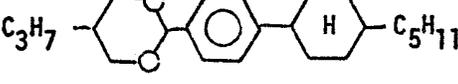
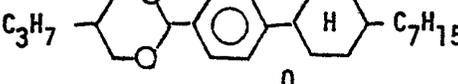
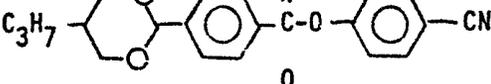
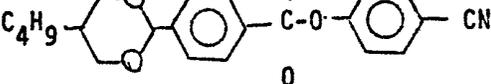
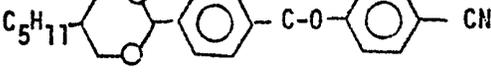
Le stade final de la synthèse du (+)-(méthyl-2 butyl)-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3 consiste en une réaction de condensation dans laquelle l'aldéhyde et un excès 1,2 molaire du diol optiquement actif sont portés à reflux avec une quantité catalytique d'acide p-
15 toluènesulfonique dans le benzène ou le toluène. La réaction est achevée lorsque la quantité théorique d'eau est recueillie dans le piège de Dean-Stark, c'est-à-dire après en moyenne 40 à 60 min. On refroidit ensuite le mélange réactionnel, on le lave d'abord avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 10% puis plusieurs fois avec de l'eau,
20 on sépare les couches et on évapore le solvant.

La réaction fournit un mélange des isomères trans et cis des dioxannes désirés avec en moyenne environ 5 à 10% d'autres impuretés. On peut facilement éliminer ces dernières par cristallisation dans le méthanol. La séparation des isomères (généralement dans un rapport 3/1
25 des isomères trans et cis dans la matière brute) peut être effectuée soit par cristallisation répétée dans des hexanes ou par emploi de méthodes chromatographiques.

On s'est procuré le composé IV, c'est-à-dire le cyano-4 benzaldéhyde, auprès d'Aldrich Chemical Co., n° du catalogue C8, 960-9.

30 La composition cristalline liquide solvante de l'invention est illustrée par l'exemple suivant qui est présenté à titre illustratif et non limitatif.

EXEMPLE II

		<u>% en poids</u>
		10,0
		8,0
5		20,0
		14,0
		17,0
		14,0
		8,0
10		5,0
		1,5
		1,3
15		1,2

De façon typique, les mélanges cristallins liquides solvants pour affichage de type soluté-solvant multiplexables doivent présenter les caractéristiques suivantes : une faible biréfringence optique, des tensions électro-optiques de seuil et de saturation extrêmement faibles, une gamme des températures élevée et un paramètre d'ordre élevé pour assurer un fonctionnement à basse tension du complexe soluté-solvant final dans les affichages multiplexés. Le mélange présenté dans l'exemple II présente un point de fusion d'environ -20°C (température de transition cristalline nématique), un point d'éclaircissement de $72,5^{\circ}\text{C}$ (température de transition nématique à isotrope); un Δn de 0,097 (biréfringence optique) à 22°C et une viscosité d'environ 30 cP à 25°C . Les caractéristiques électro-optiques de ce mélange dans un affichage avec un espacement des plaques de 11 à $12\ \mu\text{m}$ et une couche d'alignement angulaire produite par vaporisation de SiO_2 de $30^{\circ}/12^{\circ}$ (c'est-à-dire un angle d'inclinaison de la surface moléculaire de $1^{\circ}/20^{\circ}$) sont les suivantes :

V_{10} (10% de la saturation) = 0,95 V
 V_{90} (90% de la saturation) = 1,5 V
 temps de réponse (ON) = 90 ms
 temps de réponse (OFF) = 100 ms

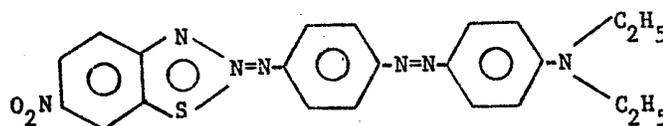
Les valeurs électro-optiques ci-dessus ont été obtenues en utilisant des cellules de type nématique à torsion connues, c'est-à-dire avec une torsion de 90° et deux polariseurs croisés. La figure 1 représente les propriétés électro-optiques du mélange nématique de l'exemple II.

La préparation du mélange soluté-solvant complexé qui est approprié à une opération multiplexée à basse tension avec un rapport de contraste supérieur à 3/1 nécessite le choix d'un additif chiral qui a à la fois une anisotropie diélectrique positive extrêmement élevée et qui produit un pas de l'hélice moléculaire court lorsqu'il est mélangé avec un cristal liquide nématique. Les additifs chiraux couramment utilisés précités, tels que le nonanoate de cholestéryle (CHN) ou de type "composés optiquement actifs" tels que le cyano-4 (méthyl-2 butyl)-4' biphényle (CB-15), ne se sont pas révélés satisfaisants pour répondre à toutes ces caractéristiques comme précédemment indiqué.

Donc, un des objectifs de l'invention est de fournir un additif chiral amélioré pour le mélange précédemment décrit. La demanderesse a découvert que le (+)-(méthyl-2 butyl)-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3 (OPDX) possède les caractéristiques requises, c'est-à-dire une anisotropie diélectrique ($\Delta \Sigma$) supérieure à +17, un point de fusion de 58,8°C, une température monotropique (1-CH) de 57,6°C; une valeur de ΔH de 20,9 kJ/mol et un pas cholestérique d'environ 1, μm lorsqu'il est présent à raison de 7% en poids dans la composition nématique décrite ci-dessus (exemple II).

La figure 2 est un graphique des propriétés électro-optiques d'un mélange liquide cholestérique-nématique à changement de phase obtenu par introduction de 3% en poids du composé chiral décrit ci-dessus dans la composition de l'exemple II. Ces valeurs ont été déterminées avec un affichage de type nématique à torsion (torsion de 90°) avec un espacement des plaques de 11 à 12 μm et une couche d'alignement angulaire de SiO vaporisée de 30°/12°, c'est-à-dire un angle d'inclinaison superficiel moléculaire de 1°/20°. On a utilisé deux polariseurs croisés. La figure 2 montre que, dans des conditions d'alignement identiques, le seuil électrique s'élève de 1 V pour une addition de 3% d'OPDX, tandis que le rapport de V_{sat} et de V_{seuil} demeure pratiquement inchangé.

On réalise une composition électro-optique de type soluté-solvant en introduisant de plus au moins environ 0,3% en poids et de préférence environ 0,8 à environ 1,2% en poids d'un colorant pléochroïque dans la composition cholestérique-nématique à changement de phase constituée de la composition de l'exemple II et du nouvel additif chiral (à 3% en poids). De préférence, on utilise un colorant pléochroïque ayant un paramètre d'ordre supérieur à 0,7, comme déterminé selon des techniques classiques. Une composition soluté-solvant préférée emploie environ 0,8% en poids du composé colorant :



Ce composé colorant est décrit de façon plus détaillée par Uehida et coll. dans Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 34, (Lett.), pp. 150-158 (1977). Bien sûr, l'homme de l'art comprendra que l'on peut employer d'autres colorants pléochroïques ou mélanges de colorants.

5 La figure 3 est un graphique illustrant les propriétés électro-optiques de la composition soluté-solvant préférée décrite ci-dessus, c'est-à-dire de la composition de l'exemple II plus l'additif chiral (3% en poids) et le colorant (0,8% en poids). Les valeurs ont été obtenues en utilisant un affichage semblable à celui
10 utilisé pour obtenir les valeurs électro-optiques des figures 1 et 2, si ce n'est que des polariseurs n'ont pas été utilisés ou n'ont pas été nécessaires. Egalement, comme dans les affichages précédents, les propriétés ont été mesurées selon le mode de transmission. L'affichage présentait des chiffres clairs sur un fond bleu avec
15 un contraste supérieur à 3 pour une tension de 3 V. On peut attribuer un certain accroissement du contraste au-delà de 3 V à l'alignement superficiel homogène, c'est-à-dire à la vaporisation de SiO à 30° sur une des surfaces de la plaque d'affichage.

La figure 4 est une vue schématique d'une structure
20 fondamentale d'un dispositif électro-optique de type soluté-solvant selon l'invention. Le dispositif peut être actionné directement ou en mode multiplexé. Le dispositif d'essai particulier a été actionné en mode biphase, les tensions efficaces étant de 0,9 V et 2,4 V alternatifs à la fréquence de 32 Hz.

25 Le dispositif est constitué d'une cellule avec un substrat de verre 1 et un dispositif d'écartement 3 (dans ce cas particulier épais de 12 μ m). Les électrodes transparentes 2 (de façon typique en oxyde d'indium) et le substrat 1 sont recouverts d'une couche 4 de SiO d'alignement superficiel qui dispose la couche
30 moléculaire superficielle de colorant et de cristaux liquides pour qu'on obtienne un angle d'inclinaison de 10° à 40° (mesuré par rapport à la surface du substrat) et, dans ce cas particulier, l'angle d'inclinaison était de 20 à 23°C. La figure 5 est une vue agrandie montrant l'angle d'inclinaison des molécules par rapport au substrat.

35 La composition 5 de type soluté-solvant (dans ce cas particulier le mélange préféré décrit ci-dessus) produit une structure

hélicoïdale à l'état d'arrêt (off), ce qui intensifie la couleur du fond en exposant une quantité plus importante de molécules de colorant pour l'absorption de la lumière. L'hélice agit également sur le seuil électro-optique et l'inclinaison de la courbe de saturation (voir la figure 6), ce qui permet de multiplexer le dispositif.

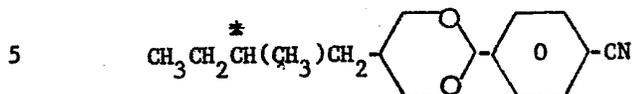
- 5 Par application du champ électrique requis entre les électrodes 2, la structure cholestérique de la couche 5 est détruite et les molécules s'alignent perpendiculairement à leur grand axe par rapport au substrat, par exemple comme représenté par la référence 6 sur la figure 4. La préinclinaison moléculaire superficielle de 20° à
10 23° décrite ci-dessus contribue dans une grande mesure à créer un alignement homéotrope plus complet sous le champ électrique, ce qui réduit la coloration des segments alimentés et accroît le contraste du dispositif. L'alignement superficiel homogène couramment utilisé (ou l'angle d'inclinaison assez faible d'au plus 4°) de l'art
15 antérieur permet aux couches résiduelles de cristaux liquides et de molécules de colorant de demeurer dans une direction parallèle au substrat de verre, même après l'application du champ électrique, ce qui réduit le rapport de contraste aux faibles tensions.

- Le dispositif électro-optique de l'invention peut être
20 employé dans le mode de transmission et de réflexion. Pour ce dernier, on a utilisé comme réflecteur diffusant le revêtement Eastman White Reflectance (commercialisé). D'autres matières réfléchissantes diffusantes peuvent être utilisées par l'homme de l'art.

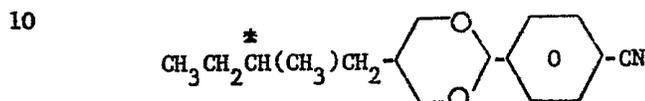
- Bien entendu, diverses modifications peuvent être
25 apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

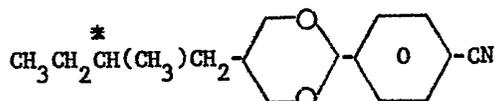
1. Composé chiral cristallin liquide, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



2. Composition cristalline liquide, caractérisée en ce qu'elle comprend plusieurs composés cristallins liquides dont un est un composé chiral répondant à la formule :



3. Composition cristalline liquide solvante, caractérisée en ce qu'elle présente une mésophase cholestérique par suite de la présence d'un composé chiral de formule :



avec un autre composé cristallin liquide.

20 4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que le composé chiral est présent à raison de 1 à 10% en poids.

5. Affichage électro-optique du type comportant une composition cristalline liquide cholestérique entre des dispositifs espacés servant d'électrodes, caractérisé en ce qu'il comprend la composition de la revendication 3 comme composition cholestérique.

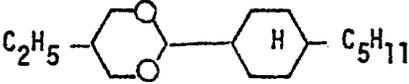
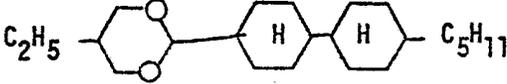
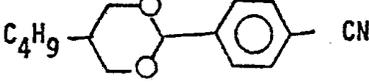
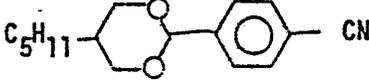
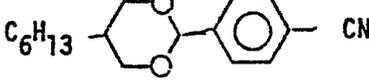
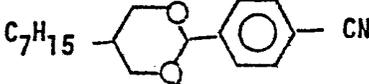
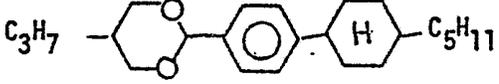
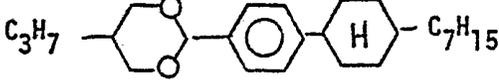
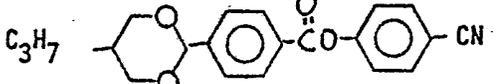
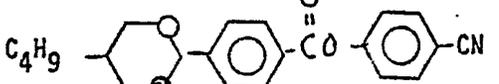
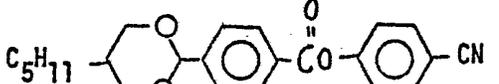
25 6. Composé cristallin liquide nématique solvant utile dans un affichage électro-optique de type soluté-solvant, caractérisé en ce qu'il comprend en pourcentages pondéraux :

5 à 25% d'alkyl-5 (alkyl-4 cyclohexyl)-2 dioxanne-1,3

30 5 à 25% d'alkyl-5 [(alkyl-4 cyclohexyl)-4 cyclohexyl]-2 dioxanne-1,3

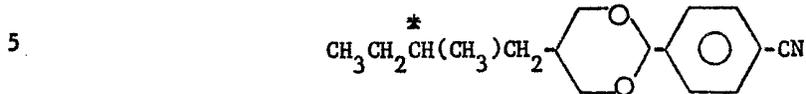
40 à 80% d'alkyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3
 10 à 40% d'alkyl-5 [(alkyl-4 cyclohexyl)-4 phényl]-2 dioxanne-1,3
 5 à 15% d'(alkyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de 4-cyanophényle
 ces composés étant présents sous la configuration trans.

- 5 7. Composition solvante selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus environ 1,0 à environ 10% en poids de (méthyl-2 butyl)-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3.
8. Composé cristallin liquide nématique solvant, caractérisé en ce qu'il comprend en pourcentages pondéraux :
- 10 5 à 25% d'éthyl-5 (pentyl-4 cyclohexyl)-2 dioxanne-1,3,
 5 à 25% d'éthyl-5 [(pentyl-4 cyclohexyl)-4 cyclohexyl]-2 dioxanne-1,3,
 10 à 30% de butyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3
 10 à 30% de pentyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3
 10 à 30% d'hexyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3,
- 15 10 à 30% d'heptyl-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3,
 5 à 25% de propyl-5 [(pentyl-4 cyclohexyl)-4 phényl]-2 dioxanne-1,3
 5 à 25% de propyl-5 [(heptyl-4 cyclohexyl)-4 phényl]-2 dioxanne-1,3,
 1 à 5% de (propyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle
 1 à 5% de (butyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle
- 20 1 à 5% de (pentyl-5 dioxanne-1,3 yl-2)-4' benzoate de cyano-4 phényle
 ces composés étant présents sous la configuration trans.
9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus du (+)-(méthyl-2 butyl)-5 (cyano-4 phényl)-2 dioxanne-1,3 en une quantité d'environ 1 à environ 10% en poids.
- 25 10. Composition cristalline liquide nématique solvante, caractérisée en ce qu'elle a une composition nominale comprenant en pourcentages pondéraux :

		10%
		8%
		20%
		14%
5		17%
		14%
		8%
		5%
10		1,5%
		1,3%
		1,2%

15 avec les composés précités présents dans la configuration trans.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle présente un changement de phase cholestérique-nématique par suite de la présence d'environ 3% en poids d'un composé de formule :

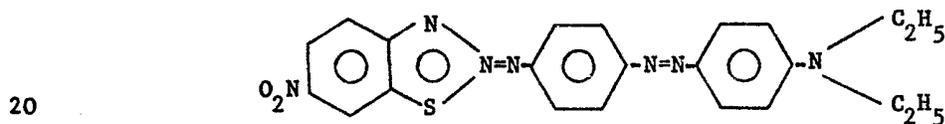


12. Composition cholestérique-nématique de type soluté-solvant comprenant la composition solvante de la revendication 7 en mélange avec un ou plusieurs colorants pléochroïques dissous.

10 13. Composition cholestérique-nématique de type soluté-solvant comprenant la composition solvante de la revendication 9 en mélange avec un ou plusieurs colorants pléochroïques dissous.

14. Composition cholestérique-nématique de type soluté-solvant comprenant la composition solvante de la revendication 11 mélangée avec un ou plusieurs colorants pléochroïques dissous.

15 15. Composition de type soluté-solvant selon l'une quelconque des revendications 12, 13 ou 14, caractérisée en ce que le colorant pléochroïque dissous a pour formule :

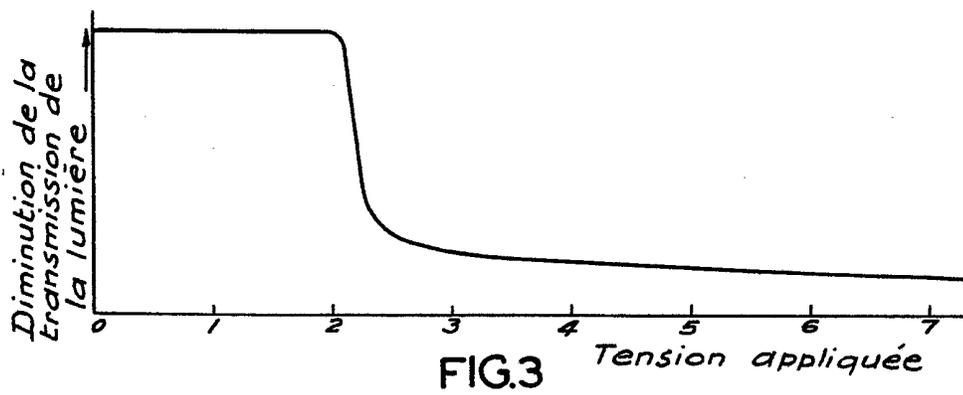
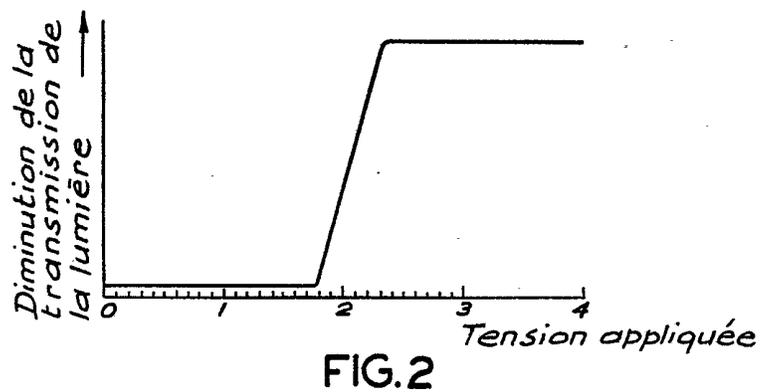
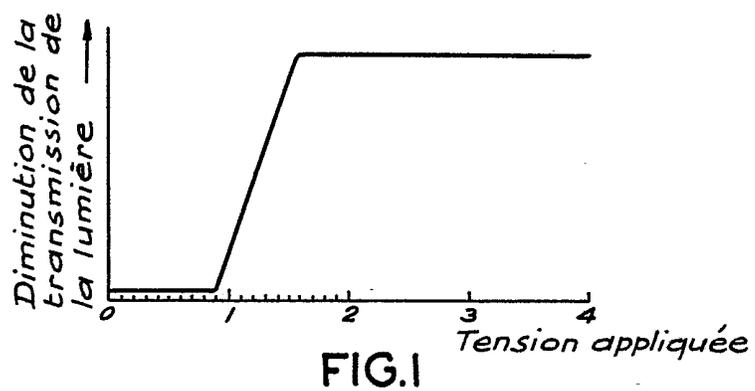


16. Affichage électro-optique de type soluté-solvant, caractérisé en ce qu'il comprend :

- a. un premier et un second substrat espacés (1,1) ayant chacun des dispositifs constituant des électrodes (2),
- 25 b. une composition cholestérique-nématique de type soluté-solvant (5) dans l'espace entre lesdits dispositifs constituant des électrodes, et
- c. un dispositif d'alignement (4) associé aux deux dits
- 30 dispositifs constituant des électrodes pour que les molécules de ladite composition soient inclinées selon un angle d'environ 10° à environ 40° par rapport au plan d'un desdits substrats pour accroître le contraste d'affichage.

17. Affichage selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'angle d'inclinaison des molécules est d'environ 10° à environ 23° par rapport au plan dudit substrat.
18. Affichage selon la revendication 17, caractérisé en
- 5 ce qu'il comprend une composition de type soluté-solvant selon l'une quelconque des revendications 12, 13 ou 14.
-

1/2



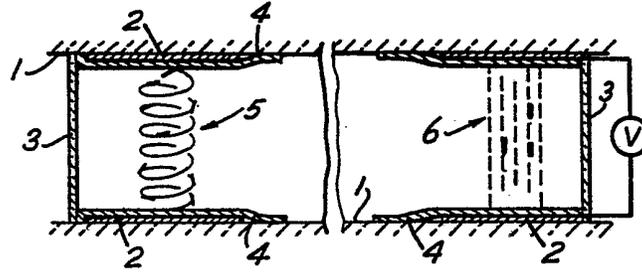


FIG. 4

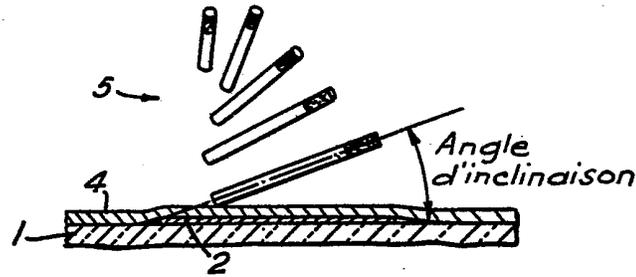


FIG. 5

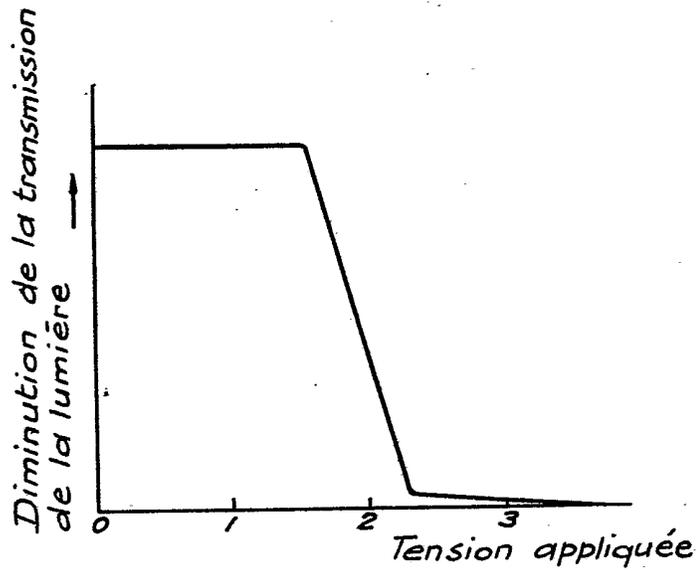


FIG. 6