

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 672**

51 Int. Cl.:  
**C09B 69/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04722517 .2**  
96 Fecha de presentación: **23.03.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1606354**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2005**

54 Título: **Colorantes azoicos dicroicos polimerizables**

30 Prioridad:  
**26.03.2003 EP 03405207**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.09.2012**

73 Titular/es:  
**ROLIC AG  
CHAMERSTRASSE 50  
6301 ZUG, CH**

72 Inventor/es:  
**PEGLOW, Thomas;  
CHERKAOUI, Zoubair Mohammed;  
MOIA, Franco y  
SCHWAB, Mario**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 387 672 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Colorantes azoicos dicroicos polimerizables

5 La invención se refiere a nuevos colorantes azoicos dicroicos polimerizables, a mezclas polimerizables mesogénicas que los contienen, y a su uso para la preparación de redes y geles poliméricos dicroicos, que pueden encontrar aplicación, por ejemplo, como polarizadores uniformes o en patrón.

10 Se han desarrollado muchos colorantes para una variedad de aplicaciones, tales como el teñido de tejidos, impresión de telas, coloración de plásticos, formación de imágenes a color en fotografía, etc. Para proporcionar las propiedades necesarias, tales como tonalidad, solubilidad, afinidad por el sustrato, resistencia química, y compatibilidad con el medio a partir del que se aplica el colorante, la estructura molecular y la rigidez de enlace del colorante se diseñan especialmente para cada aplicación. Las propiedades importantes requeridas para la presente aplicación en mezclas polimerizables mesogénicas y redes y geles poliméricos dicroicos incluyen las siguientes: dicroísmo, solubilidad, parámetro de orden elevado y estabilidad del polímero dicroico.

15 El dicroísmo es la propiedad mediante la cual un ensamblaje orientado de moléculas de colorante muestra absorción relativamente baja de una longitud de onda dada de luz en un estado de orientación y una absorción relativamente elevada de la misma longitud de onda en otro estado de orientación con respecto a la dirección de polarización de la fuente de luz. La orientación de las moléculas de colorante se puede producir, por ejemplo, mediante disolución en un disolvente de cristales líquidos, o embebiendo el colorante en un plástico estirado.

20 La solubilidad debe ser suficientemente elevada de manera que capas delgadas, por ejemplo en el intervalo de micrómetros, puedan contener suficientes moléculas de colorante para que tengan una absorción adecuada de la luz en uno de los estados de orientación. Los colorantes iónicos serán generalmente inadecuados debido a su baja solubilidad.

25 El parámetro del orden es una medida cuantitativa del grado de orden molecular o alineamiento en un sistema dado. El parámetro de orden elevado se promueve por colorantes con forma alargada que tienen una gran relación de longitud a anchura moleculares, similar a la forma de moléculas del material hospedante de cristal líquido. Para asegurar una forma alargada, las moléculas deberían tener una estructura rígida, que se puede obtener, por ejemplo, mediante una disposición sustancialmente lineal de anillos bencénicos o heterocíclicos.

El brillo y el contraste de las redes o geles poliméricos dicroicos están ambos relacionados con el parámetro de orden  $S$  del colorante, en el que

$$S = \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}$$

30 y  $D_{\parallel}$  y  $D_{\perp}$  son las densidades ópticas de un colorante dicroico en un cristal líquido medidas para polarizaciones de luz paralelas y perpendiculares al director del cristal líquido.

Ventajosamente, el parámetro de orden debería exceder 0,70, y preferiblemente debería ser tan elevado como sea posible.

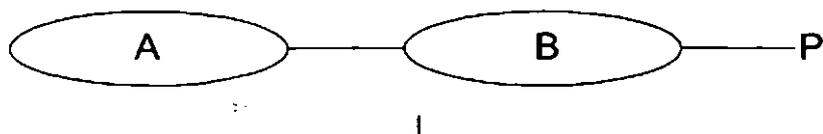
35 La estabilidad del polímero dicroico significa que las propiedades del polímero que contiene el colorante dicroico no deberían alterarse con el tiempo debido a procesos de difusión o falta de homogeneidades provocada por cristalización parcial del colorante. También significa que los colorantes dicroicos no deberían migrar a capas adyacentes si tales polímeros se diseñan para uso en sistemas de múltiples capas.

40 Se han propuesto diversos colorantes dicroicos como materiales, que satisfacen parcialmente los requisitos descritos anteriormente. Sin embargo, todavía existen inconvenientes que deberían ser mejorados. En particular, aquellos que tienen parámetros de orden elevado tienen una mala solubilidad o provocan inestabilidad del polímero dicroico, y aquellos que muestran una buena estabilidad del polímero dicroico no tienen un parámetro de orden elevado. De este modo, existe claramente la necesidad de un concepto mediante el cual se puedan satisfacer todos o al menos algunos de los requisitos descritos anteriormente.

45 A la vista de lo anterior, se han llevado a cabo investigaciones concienzudas y se ha encontrado que la incorporación de sistemas anulares, que incrementan la anchura de la molécula, en cromóforos azoicos conduce a colorantes que combinan una solubilidad suficiente y un parámetro de orden muy elevado, cuando se une en el cromóforo al menos un sistema anular mesogénico estándar, y que el problema de estabilidad descrito anteriormente se puede resolver si el colorante dicroico contiene al menos un grupo polimerizable.

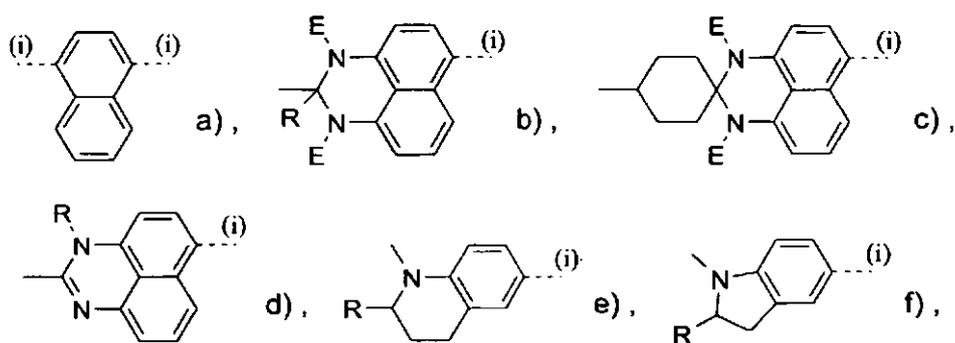
De este modo, en un primer aspecto, la invención proporciona un colorante azoico dicroico polimerizable de la

fórmula general I:



en la que:

5 A representa un resto dicroico, que puede comprender uno o más grupos PG polimerizables, que muestra una absorción al menos parcial en la región visible entre 400 nanómetros y 800 nanómetros, y que comprende al menos un grupo de unión a azo que está enlazado a al menos un radical de fórmula a) a f) mostrado a continuación



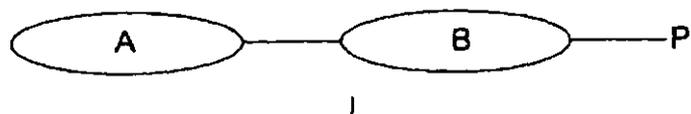
10 radical de fórmula a) a f) el cual puede estar no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden estar sustituidos por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o alquilo inferior,

15 en el que la línea discontinua (i) simboliza los posibles enlazamientos al grupo de unión a azo, y en el que

R representa hidrógeno o alquilo inferior;

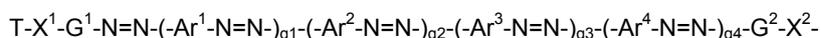
E representa, cada uno independientemente, hidrógeno, alquilo inferior, acilo inferior o un grupo polimerizable seleccionado de aciloilo o metaciloilo;

20 De este modo, en un primer aspecto, la presente invención proporciona un colorante azoico dicroico polimerizable de la fórmula general I:

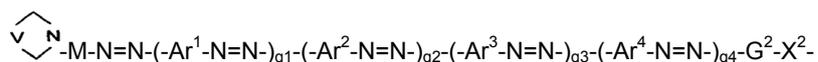


en la que:

A representa un resto dicroico, el cual está representado por las fórmulas IIIa o IIIb:



25 IIIa



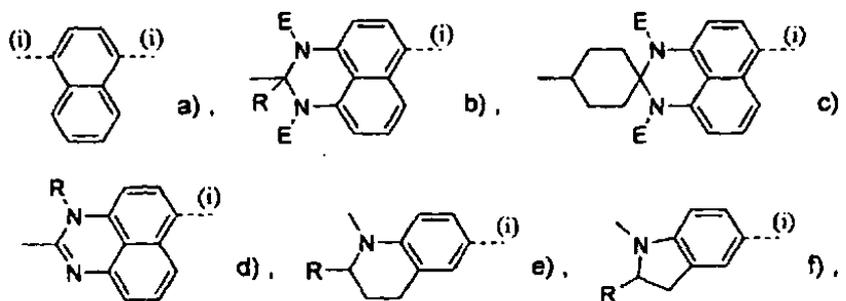
IIIb

en las que

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, 1,4- o 1,5-naftileno, que están no sustituidos, mono- o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono;

q<sup>1</sup>, q<sup>2</sup>, q<sup>3</sup>, q<sup>4</sup> son independientemente 0 ó 1;

G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno o un grupo de fórmula a) a f)



que está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser independientemente sustituidos por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-,

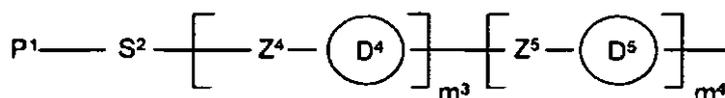
en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representen independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan los enlazamientos al grupo de unión a azo,

R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono;

E representan, cada uno independientemente, hidrógeno, radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, o grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo, o acrililo o metacrililo;

M representa 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, los cuales están no sustituidos, mono- o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

T representa un grupo de subestructura IV



IV

en la que

$P^1$  representa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable que es  $CH_2=CY-COO-$ ,  $CH_2=CH-O-$  o  $CH_2=CY-$ ,

5 en el que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo,  $R^2$  es hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono,  $R^3$  es hidrógeno o alcoxi inferior, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno;

10  $S^2$  representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como  $-(CH_2)_r-$ , y también  $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-NR^2-CO-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-NR^2-CO-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-(OCH_2CH_2)_s-(CH_2)_t-$ , en los que r, s y t son cada uno un número entero de 1 a 20, la suma de  $r + s + t \leq 21$ , en los que  $R^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, y que están unidos al resto dicroico y al  $P^1$ , respectivamente, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

15  $Z^4, Z^5$  representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo, o un resto alquileno de cadena lineal o ramificado, el cual está no sustituido, monosustituido o polisustituido con flúor, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^2-CO-$ ,  $-CO-NR^2-$ ,  $-NR^2-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CR^2=C-CO-$ , en los que  $R^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono; y

20  $D^4, D^5$  representan, cada uno independientemente, un grupo aromático o alicíclico, el cual está no sustituido o sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente;

25  $X^1, X^2$  cuando están enlazados a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NW-$ ,  $-CH_2-NW-$ ,  $-NW-CH_2-$ ,  $-N=CR-$ ,  $-CR=N-$ ,  $-NW-CO-$  o  $-CO-NW-$ , y preferiblemente  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NR-$  o  $-CH_2-NR-$ ,  $-NR-CH_2-$ ,  $-NR-CO-$  o  $-CO-NR-$ , y

30 cuando están enlazados a un grupo de fórmula b), c) o d) representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2\cdots^{(iv)}$   $-NW-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$  o  $-NW-CH_2-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ , preferiblemente un enlace covalente sencillo,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-NW-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-$ , y lo más preferible un enlace covalente sencillo o  $-CH_2-CH_2-$ , en los que las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula b), c) o d), y

35 cuando están enlazados a un grupo de fórmula e) o f) representan cada uno independientemente  $-CH_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-NW-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-OCO-CH_2\cdots^{(iv)}$  o  $-CH_2-OCO\cdots^{(iv)}$ , en los que las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula e) o f), y

en los que W representa un grupo de subestructura V

45  $P^2-Sp-$  V

en la que

P<sup>2</sup> representa hidrógeno, ciano o un grupo PG polimerizable que es CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-O- o CH<sub>2</sub>=CY-,

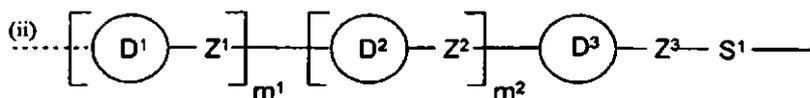
en los que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo; y

5 Sp representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como un grupo alquileo de C<sub>1-5</sub> de cadena lineal, y también -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-, en los que u y v son cada uno un número entero de 1 a 4, la suma de u + v ≤ 4;

10 V se selecciona del grupo que consiste en un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NT-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en el que T tiene el significado dado anteriormente;

con la condición de que si G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> y M son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido, al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido

B representa un grupo de subestructura II



15 II

en la que la línea discontinua (ii) simboliza el enlazamiento a dicho resto dicroico, y en la que:

20 D<sup>1</sup>, D<sup>2</sup>, D<sup>3</sup> representan, cada uno independientemente, un grupo aromático o alicíclico, que está no sustituido o sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, con lo que Q representa -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NR-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, y R tiene el significado dado anteriormente;

25 S<sup>1</sup> representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, y también -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en los que r, s y t son cada uno un número entero de 1 a 20, la suma de r + s + t ≤ 21, en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, y que están unidos al resto dicroico y al grupo polimerizable, respectivamente, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

35 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup> representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q o -CR=C-CO-, en los que Q y R tienen el significado dado anteriormente;

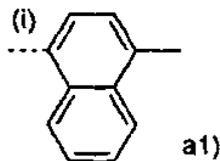
m<sup>1</sup>, m<sup>2</sup> son independientemente 0 ó 1; y

40 P representa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable que es CH<sub>2</sub>=CY-COO-, en el que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo; y

con la condición de que el compuesto de fórmula I comprenda al menos un grupo PG polimerizable como se define aquí anteriormente.

Se entiende que la expresión "resto dicroico" incluye el sistema cromofórico puro, al que se pueden unir sistemas anulares, grupos polimerizables adicionales y/o unidades espaciadoras.

Se entiende que el radical de fórmula a) incluye también el radical de fórmula a1)



Se entiende que el término “aromático” incluye grupos carbocíclicos y heterocíclicos opcionalmente sustituidos que comprenden sistemas anulares de cinco, seis o diez miembros, tal como unidades de furano, fenilo, piridina, pirimidina, naftaleno, o tetralina.

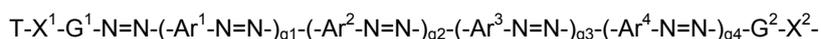
Se entiende que el término “alicíclico” incluye sistemas anulares carbocíclicos y heterocíclicos no aromáticos que tienen 3 a 10 átomos de carbono, tales como ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclopenteno, ciclohexano, 1,3-dioxano, ciclohexeno, ciclohexadieno y decalina.

Se entiende que la expresión “resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, que está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes puede ser sustituido independientemente por Q” incluye grupos seleccionados del grupo que comprende metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, ciclopentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, 3-metilpentilo, alilo, but-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, propinilo, butinilo, pentinilo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentiloxi, isopentiloxi, ciclopentiloxi, hexiloxi, ciclohexiloxi, heptiloxi, octiloxi, noniloxi, 3-metilpentiloxi, aliloxi, but-3-eniloxi, pent-4-eniloxi, ciclohexilmetoxi, ciclopentilmetoxi, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, butoxicarbonilo, isobutoxicarbonilo, sec-butoxi-carbonilo, terc-butoxicarbonilo, pentiloxicarbonilo, isopentiloxicarbonilo, ciclopentiloxi-carbonilo, hexiloxicarbonilo, ciclohexiloxicarbonilo, octiloxicarbonilo, noniloxicarbonilo, 3-metilpentiloxicarbonilo, aliloxicarbonilo, but-3-eniloxicarbonilo, pent-4-en-il-oxi-carbonilo, ciclohexilmetoxicarbonilo, ciclopentilmetoxicarbonilo, acetoxi, etilcarboniloxi, propilcarboniloxi, isopropilcarboniloxi, butilcarboniloxi, isobutilcarboniloxi, sec-butilcarboniloxi, terc-butilcarboniloxi, pentilcarboniloxi, isopentilcarboniloxi, ciclopentilcarboniloxi, hexilcarboniloxi, ciclohexilcarboniloxi, octilcarboniloxi, nonilcarboniloxi, 3-metilpentilcarboniloxi, but-3-eniloxi, pent-4-eniloxi, acetilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, isopropilcarbonilo, butilcarbonilo, isobutilcarbonilo, sec-butilcarbonilo, pentilcarbonilo, isopentilcarbonilo, ciclohexilcarbonilo, octilcarbonilo, nonilcarbonilo, metoxiacetoxi, 1-metoxi-2-propoxi, 3-metoxi-1-propoxi, 2-metoxietoxi, 2-isopropoxietoxi, 1-etoxi-3-pentiloxi, 3-butiloxi, 4-pentiloxi, 5-cloropentiloxi, 4-pentincarboniloxi, 6-propiloxihexilo, 6-propiloxihexiloxi, 2-fluoroetilo, trifluoroetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1H,1H-pentadecafluoro-octilo, 1H,1H,7H-dodecafluoroheptilo, 2-(perfluoroetil)etilo, 2-(perfluorobutil)etilo, 2-(perfluorohexil)etilo, 2-(perfluorodecil)etilo, perfluoropropilo, perfluorobutilo, perfluoroheptilo, perfluoroctilo, perfluorononilo, 1-fluoropropoxi, 1-fluoropentiloxi, 2-fluoropropoxi, 2,2-difluoropropoxi, 3-fluoropropoxi, 3,3-difluoropropoxi, 3,3,3-trifluoropropoxi, trifluorometoxi, y similares.

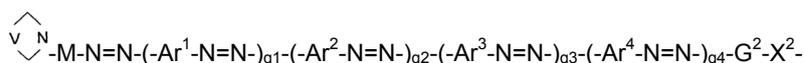
Se entiende que la expresión “alquilo inferior” incluye radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren especialmente los grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo.

Se entiende que la expresión “acilo inferior” incluye grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo. Se prefiere especialmente acetilo.

El resto dicíclico A se puede seleccionar preferiblemente de los grupos según las fórmulas generales IIIa o IIIb:



IIIa



IIIb

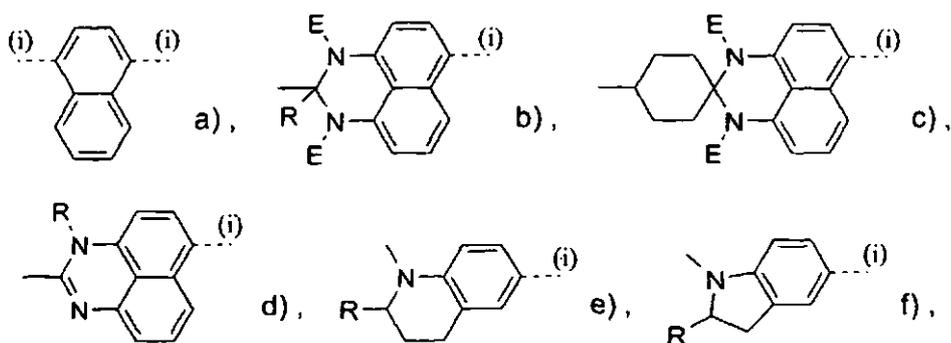
en las que

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, 1,4- o 1,5-naftileno, que están no sustituidos, mono- o poli-sustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o

poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente, y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o alquilo inferior;

q<sup>1</sup>, q<sup>2</sup>, q<sup>3</sup>, q<sup>4</sup> son independientemente 0 ó 1;

5 G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno o un grupo de fórmula a) a f)

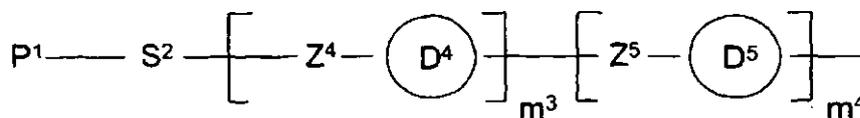


10 que están no sustituidos, mono- o poli-sustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o alquilo inferior y

en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R, E tienen el significado dado anterior;

15 M representa 1,4-fenileno, 1,4-naftileno que están no sustituidos, mono- o poli-sustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o alquilo inferior;

T representa un grupo de subestructura IV



IV

en la que

P<sup>1</sup> representa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable;

25 S<sup>2</sup> representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquilenos de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno, que tiene 1 a 24 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente y de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

30 Z<sup>4</sup>, Z<sup>5</sup> representan, independientemente cada uno, un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquilenos de cadena lineal o ramificado, que está no

sustituido, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q o -CR=C-CO-, en los que Q y R tienen el significado dado anteriormente; y

5 D<sup>4</sup>, D<sup>5</sup> representan, cada uno independientemente, un grupo aromático o alicíclico, que está no sustituido o sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente;

15 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquilo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más varios de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NW-, -NW-CO-, -CO-NW-, -NW-CO-O-, -O-CO-NW-, -NW-CO-NW-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- o -CW=C-CO-, en los que W representa un grupo de subestructura V



en la que

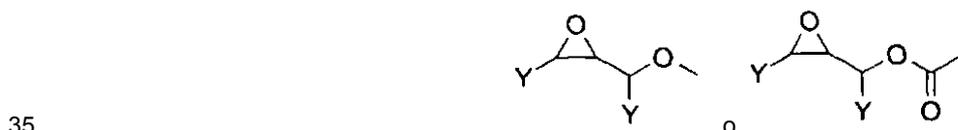
20 P<sup>2</sup> representa hidrógeno, ciano o un grupo PG polimerizable; y

25 Sp representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquilo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno, que tiene 1 a 5 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

V se selecciona de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NT-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en los que T tiene el significado dado anteriormente;

30 con la condición de que si G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> y M son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido, al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido.

Los grupos PG polimerizables se seleccionan preferiblemente, cada uno independientemente, de las fórmulas CH<sub>2</sub>=CY-, CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-CO-NH-, CH<sub>2</sub>=C(Ph)-CO-NH-, CH<sub>2</sub>=CH-O-, CH<sub>2</sub>=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH<sub>2</sub>=CH-Ph-, CH<sub>2</sub>=CH-Ph-O-, CH<sub>2</sub>=CH-Ph-OCO-, R<sup>3</sup>-Ph-CH=CH-COO-, R<sup>2</sup>-OOC-CH=CH-Ph-O-, N-maleinimidilo,



en las que Y representan, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo inferior, R<sup>3</sup> es hidrógeno o alcoxi inferior, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno.

Los grupos PG particularmente preferidos incluyen CH<sub>2</sub>=CY-, CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-O-, CH<sub>2</sub>=CH-OOC-, CH<sub>2</sub>=CH-Ph-O-, CH<sub>2</sub>=CH-Ph-OCO-,



en los que Y es hidrógeno o metilo.

Los grupos PG más preferidos incluyen  $\text{CH}_2=\text{CY-COO-}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-O-}$  y  $\text{CH}_2=\text{CH-OOC-}$ , en los que Y es hidrógeno o metilo.

Se entiende que la expresión "alcoxi inferior" incluye radicales hidrocarbonoxi de cadena lineal y ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Los grupos metoxi, etoxi, propoxi e isopropoxi son especialmente preferidos.

Los anillos preferidos  $\text{D}^1$ ,  $\text{D}^2$ ,  $\text{D}^3$ ,  $\text{D}^4$  y  $\text{D}^5$ , independientemente entre sí, son anillos alicíclicos no sustituidos, saturados de cinco o seis miembros o anillos aromáticos de seis a diez miembros, que están no sustituidos, mono- o poli-sustituidos con flúor o cloro o nitro o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-}$ ,  $-\text{NR}^2\text{-CO-}$ ,  $-\text{CO-NR}^2\text{-}$ ,  $-\text{NR}^2\text{-CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-NR}^2\text{-}$ ,  $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$ ,  $-\text{O-CO-O-}$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o alquilo inferior.

Anillos  $\text{D}^1$ ,  $\text{D}^2$ ,  $\text{D}^3$ ,  $\text{D}^4$  y  $\text{D}^5$  particularmente preferidos incluyen ciclopentan-1,3-diilo no sustituido, 1,3-dioxano-2,5-diilo no sustituido, ciclohexan-1,4-diilo no sustituido, naftalen-2,6-diilo no sustituido o 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor o cloro o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-}$ ,  $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$ .

Los anillos  $\text{D}^1$ ,  $\text{D}^2$ ,  $\text{D}^3$ ,  $\text{D}^4$  y  $\text{D}^5$  muy preferidos son 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, cloro, metilo, metoxi, acilo o  $-\text{CO-O-CH}_3$ .

Las "unidades espaciadoras"  $\text{S}^1$  y  $\text{S}^2$  preferidas de la presente invención incluyen un enlace sencillo, o un grupo alquileo de cadena lineal o ramificado, tal como  $-(\text{CH}_2)_r\text{-}$  y también  $-(\text{CH}_2)_r\text{-O-(CH}_2)_s\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{-CO-O-(CH}_2)_s\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{-O-CO-(CH}_2)_s\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{-NR}^2\text{-CO-(CH}_2)_s\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{-NR}^2\text{-CO-O-(CH}_2)_s\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_r\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_s\text{-(CH}_2)_t\text{-}$ , en los que r, s y t son cada uno un número entero de 1 a 20, la suma de  $r + s + t \leq 21$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o alquilo inferior, y que están unidos al resto dicíclico y al grupo polimerizable, respectivamente, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí.

Las "unidades espaciadoras"  $\text{S}^1$  y  $\text{S}^2$  particularmente preferidas incluyen un enlace sencillo y un grupo alquileo de  $\text{C}_{1-14}$  de cadena lineal, especialmente etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, o dodecileno.

Las "unidades espaciadoras"  $\text{S}^p$  preferidas de la presente invención incluyen un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como un grupo alquileo de  $\text{C}_{1-5}$  de cadena lineal, y también  $-(\text{CH}_2)_u\text{-O-(CH}_2)_v\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_u\text{-CO-O-(CH}_2)_v\text{-}$ ,  $-(\text{CH}_2)_u\text{-O-CO-(CH}_2)_v\text{-}$ , en los que u y v son cada uno un número entero de 1 a 4, la suma de  $u + v \leq 4$ .

Las "unidades espaciadoras"  $\text{S}^p$  particularmente preferidas incluyen un enlace sencillo y un grupo alquileo de  $\text{C}_{1-5}$  de cadena lineal, especialmente etileno, propileno, butileno o pentileno.

Los grupos  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$ ,  $\text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  preferidos incluyen un enlace covalente sencillo o un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, mono-sustituido o poli-sustituido con flúor, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CO-}$ ,  $-\text{CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-}$ ,  $-\text{NR}^2\text{-CO-}$ ,  $-\text{CO-NR}^2\text{-}$ ,  $-\text{NR}^2\text{-CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-NR}^2\text{-}$ ,  $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$ ,  $-\text{O-CO-O-}$ ,  $-\text{CR}^2=\text{C-CO-}$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o alquilo inferior.

Los grupos  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$ ,  $\text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  particularmente preferidos incluyen un enlace covalente sencillo o un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que tiene 1 a 4 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O-}$ ,  $-\text{CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-}$ ,  $-\text{CH=CH-}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C-}$ ,  $-\text{O-CO-O-}$ ,  $-\text{CR}^2=\text{C-CO-}$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o alquilo inferior.

Es muy preferido que  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$ ,  $\text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  se seleccionen cada uno independientemente de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo,  $-\text{CO-O-}$ ,  $-\text{O-CO-}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$  o  $-\text{O-CH}_2\text{-}$ .

Los grupos E preferidos incluyen hidrógeno, metilo, acetilo, acrililoilo y metacrililoilo.

Los grupos E particularmente preferidos incluyen hidrógeno, metilo y acetilo.

Se prefiere que la suma de los números enteros  $m^1 + m^2$  sea 0 ó 1.

Se prefiere que la suma de los números enteros  $q^1 + q^2 + q^3 + q^4$  sea 0, 1 ó 2.

Se prefiere que  $X^1$  y  $X^2$ , cuando estén enlazados a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, representen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NW-, -CH<sub>2</sub>-NW-, -NW-CH<sub>2</sub>-, -N=CR-, -CR=N-, -NW-CO- o -CO-NW-, y más preferiblemente -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NR- o -CH<sub>2</sub>-NR-, -NR-CH<sub>2</sub>-, -NR-CO- o -CO-NR-, en los que W y R tienen el significado dado anteriormente.

5 Se prefiere que  $X^1$  y  $X^2$ , cuando estén enlazados a un grupo de fórmula b), c) o d), representen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -NW-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup> o -NW-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, más preferiblemente un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -NW-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -CH=CH-, y lo más preferible un enlace covalente sencillo o -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, en los que W tiene el significado dado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula b), c) o d).

10 Se prefiere que  $X^1$  y  $X^2$ , cuando estén enlazados a un grupo de fórmula e) o f), representen cada uno independientemente -CH<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -NW-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -CH=CH-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup>, -OCO-CH<sub>2</sub>...<sup>(iv)</sup> o -CH<sub>2</sub>-OCO...<sup>(iv)</sup>, y más preferiblemente -CH<sub>2</sub>- o -CO-, en los que W tiene el significado dado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula e) o f).

Se prefiere que V se seleccione de un grupo que consiste en -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-.

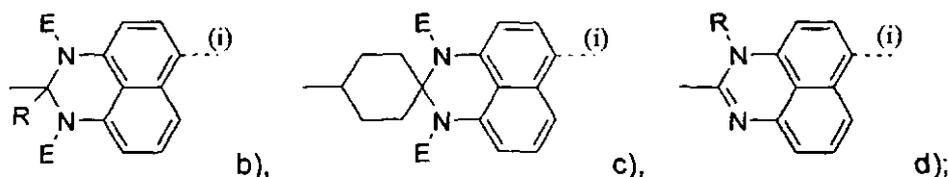
15 Se prefiere que M sea 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono-sustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido.

Se prefiere especialmente que M sea 1,4-fenileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno.

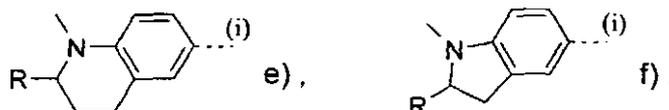
20 Se prefiere que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup>, independientemente entre sí, sean 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o disustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido.

Se prefiere especialmente que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup>, independientemente entre sí, sean 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno no sustituido si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido.

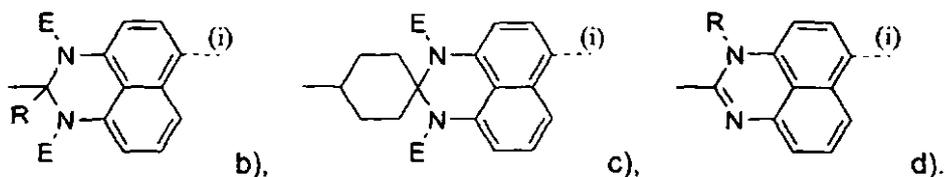
25 Se prefiere que G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup>, independientemente entre sí, sean 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o disustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, preferiblemente 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmula b), c) y d), preferiblemente un grupo de fórmula b) y c), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R, E tienen el significado dado anteriormente



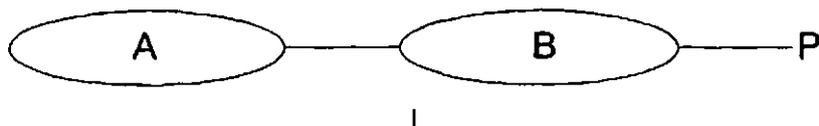
o un grupo de fórmula e) y f), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R representa hidrógeno o alquilo inferior



35 Se prefiere especialmente que G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup>, independientemente entre sí, sean 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o di-sustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, preferiblemente 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub> o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmula b), c) y d), preferiblemente un grupo de fórmula b) y c), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R, E tienen el significado dado anteriormente

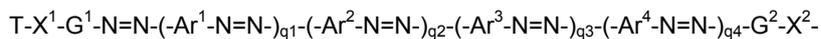


Una realización preferida adicional de la presente invención son colorantes según la fórmula general I:



en la que

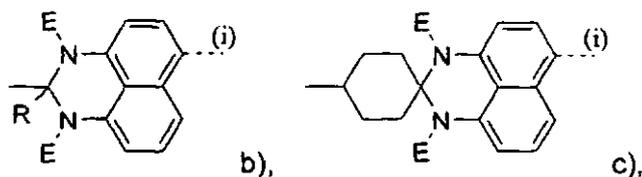
5 A es un resto dicroico de fórmula general IIIa,



IIIa

en la que

10  $G^1$  y  $G^2$  representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o  $-CH_3$ , o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmula b) o c)



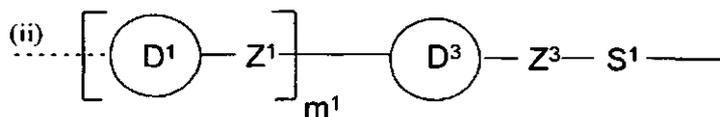
en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo; y en el que

E representa independientemente hidrógeno, metilo y acetilo;

R representa independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo e isopropilo;

15  $X^1$  y  $X^2$  representan, independientemente entre sí, un enlace covalente,  $CH_2-CH_2-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NR-$  o  $-CH_2-NR-$ ,  $-NR-CH_2-$ ,  $-NR-CO-$  o  $-CO-NR-$ , en los que R tiene el significado dado anteriormente;

B representa un grupo de subestructura XXIII



XXIII

20 en el que la línea discontinua (ii) simboliza el enlazamiento a dicho resto dicroico, y

y en el que

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido, al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno no sustituido;

5 q<sup>1</sup>, q<sup>2</sup>, q<sup>3</sup>, q<sup>4</sup> son independientemente 0 ó 1, con la condición de que la suma de los número enteros q<sup>1</sup> + q<sup>2</sup> + q<sup>3</sup> + q<sup>4</sup> = 0, 1, ó 2;

P y P<sup>1</sup> representan, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable, en el que PG incluye CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-O- y CH<sub>2</sub>=CH-OOC-, en los que Y es hidrógeno o metilo;

10 D<sup>1</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup> y D<sup>5</sup> representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, cloro, metilo, metoxi, acilo o -CO-O-CH<sub>3</sub>;

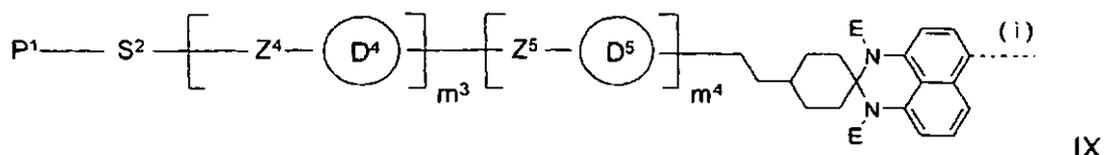
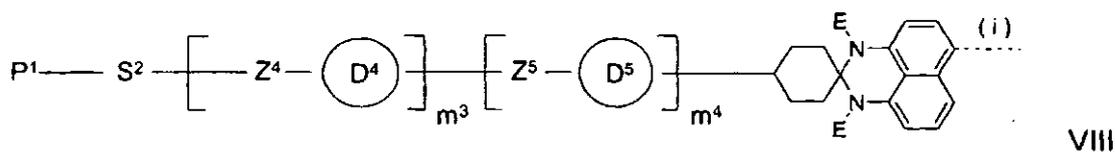
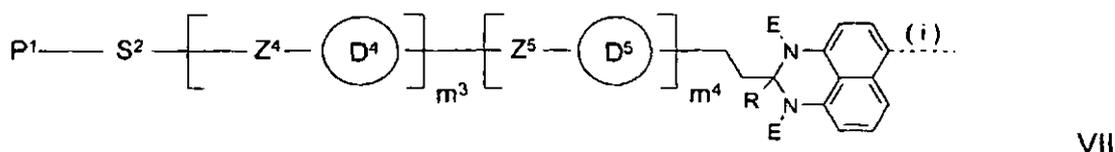
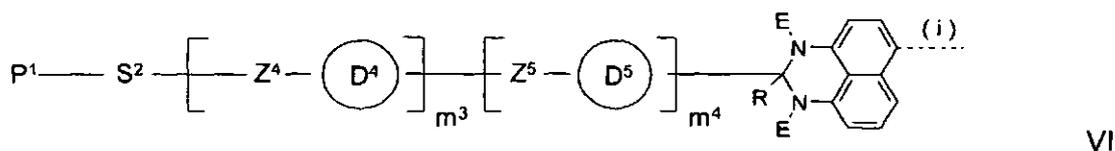
Z<sup>1</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup> y Z<sup>5</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O- o -O-CH<sub>2</sub>-;

S<sup>1</sup> y S<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un enlace sencillo, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, o dodecileno, y

15 m<sup>1</sup>, m<sup>3</sup>, m<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, 0 ó 1.

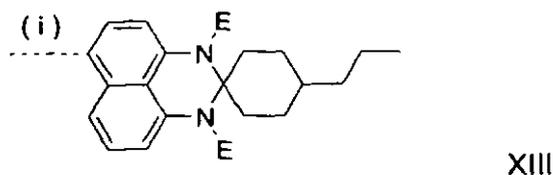
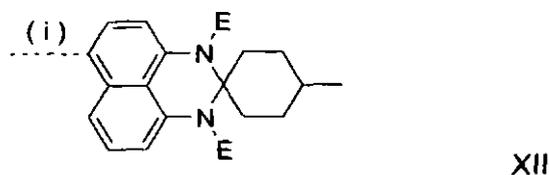
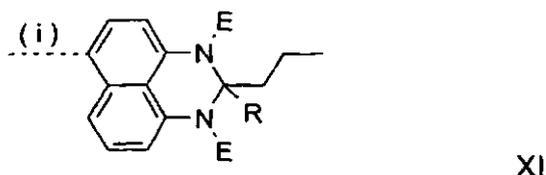
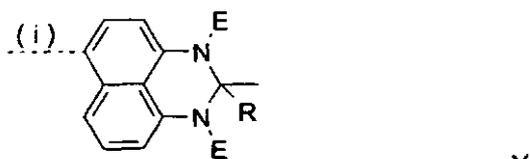
Se prefiere especialmente que si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un grupo de fórmula b) o c), X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup> representen, independientemente entre sí, un enlace covalente o CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- de manera que

T-X1-G1- representa preferiblemente un grupo de subestructuras VI-IX



20 y

-G<sup>2</sup>-X2- representa preferiblemente un grupo de subestructuras X-XIII



en las que las líneas discontinuas (i) simbolizan los enlaces al grupo de unión a azo;

5 Los colorantes azoicos dicroicos de la invención se pueden preparar fácilmente usando métodos bien conocidos por la persona experta en la técnica, tales como los documentados en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart.

10 Para la preparación de redes y geles de polímeros dicroicos, tales como polarizadores no estructurados y estructurados, los colorantes según la presente invención se pueden usar de forma individual. Como alternativa, también se pueden usar dos o más de los colorantes en combinación. El número de colorantes de fórmula I presentes en el hospedante predominante puede depender principalmente del intervalo de trabajo espectral del polímero y de la solubilidad de los colorantes. Los polarizadores coloreados, que absorben en un intervalo espectral selectivo, se pueden lograr preferiblemente mediante la presencia de uno o dos colorantes en el hospedante. Los polarizadores negros, que absorben selectivamente en todo el intervalo visible, se pueden lograr preferiblemente mediante la presencia de tres o más colorantes.

15 En general, el contenido total de los colorantes dicroicos de fórmula I según la invención en el hospedante respectivo puede depender de diferentes factores, tales como la solubilidad en el hospedante y la capacidad de absorción (extinción) de los colorantes implicados. Las concentraciones preferidas de colorantes pueden estar en el intervalo de 0,01 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, lo más preferible de 0,01 a 10% en peso.

20 También es factible mezclar un colorante dicroico de esta invención con otro colorante dicroico o no dicroico, para usar la mezcla resultante como un colorante dicroico de una tonalidad de color deseada. A este respecto no se impone ninguna limitación.

25 Las mezclas polimerizables mesogénicas que contienen al menos un colorante dicroico de esta invención comprenden al menos un cristal líquido polimerizable (LCP). Los cristales líquidos polimerizables son bien conocidos por la persona experta y se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0331233, WO 95/24454, US 5.567.349, US 5.650.534, WO 00/04110, WO 00/07975, WO 00/48985, WO 00/55110 y WO 00/63154. Para el ajuste de las propiedades mesomórficas y la supresión de la cristalización, también se pueden usar mezclas de dos o más componentes de LCP. También es posible la adición de compuestos isotrópicos que comprenden dos o más grupos polimerizables, denominados reticuladores. Además, también pueden estar presentes en la mezcla aditivos bien conocidos tales como, por ejemplo, derivados fenólicos, para la estabilización, y fotoiniciadores, tales como, por ejemplo, Irgacure®.

30

Las mezclas preferidas de la invención comprenden en consecuencia al menos un colorante dicroico según la fórmula general I y al menos un cristal líquido polimerizable, y opcionalmente aditivos, tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores.

5 Se prefieren particularmente mezclas que comprenden uno a cuatro colorantes dicroicos de fórmula I y al menos un compuesto de cristal líquido polimerizable que comprende dos grupos polimerizables, y opcionalmente aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores.

Los colorantes azoicos dicroicos según la invención también son adecuados para la creación de capas colestéricas coloreadas.

10 Cuando se añaden a una mezcla colestérica, los colorantes azoicos dicroicos polimerizables según la invención pueden contribuir a la mejora de efectos especiales del color, y por lo tanto su uso adicional en la formación de dispositivos colestéricos coloreados es un activo adicional y valioso.

15 Por lo tanto, las mezclas preferidas adicionales de la invención comprende al menos un colorante dicroico según la fórmula general I y al menos un compuesto de cristal líquido polimerizable quiral, y opcionalmente aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores, o al menos un compuesto de cristal líquido polimerizable y al menos un componente quiral que induce la fase colestérica, y opcionalmente aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores, a fin de producir mezclas colestéricas coloreadas.

20 Las mezclas de cristales líquidos polimerizables según la presente invención se pueden formar además en redes y geles de polímeros dicroicos. Se ha encontrado que las redes de polímeros dicroicos (en lo sucesivo denominadas aquí películas de polímeros cristalinos líquidos dicroicas (películas LCP)) son de uso particular, y, de este modo, un aspecto adicional de la invención proporciona películas dicroicas formadas a partir de mezclas según la presente invención.

25 Tales películas de LCP se pueden preparar fácilmente mediante polimerización por UV o térmica de las mezclas de la presente invención. Una película que comprende una mezcla según la presente invención se forma sobre un sustrato, por ejemplo preparando en primer lugar una disolución de una mezcla, que se aplica subsiguientemente a un soporte mediante técnicas de revestimiento diferentes, tales como revestimiento giratorio, revestimiento de menisco, revestimiento con alambre, revestimiento con ranura, impresión calcográfica, impresión flexográfica, impresión por grabado e impresión por chorro de tinta. Tras la evaporación del disolvente, la película obtenida se polimeriza usando luz UV para dar una película de cristal líquido dicroica reticulada de preferiblemente 0,5 a 5 micrómetros de grosor. Si es necesario, tales películas se pueden revestir adicionalmente con otras capas, tales como, por ejemplo, capas protectoras para la protección frente a oxígeno, irradiación de UV o estrés mecánico. Tales películas se pueden usar en la fabricación de dispositivos tales como polarizadores o filtros ópticos.

35 Los ejemplos de sustratos usados en la preparación de películas de LCP dicroicas pueden incluir sustratos transparentes, tales como vidrio o plástico, que incluyen una capa de orientación, que es capaz de inducir una orientación uniforme a la mezcla. Tales capas de orientación pueden incluir poliimida en forma de caucho, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables. Un tipo muy adecuado de capas de orientación fotoorientables son Polímeros Linealmente Fotopolimerizables (LPP), también denominados algunas veces como Redes Poliméricas Fotoorientadas (PPN). Los antecedentes y la fabricación de tales capas de orientación se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.389.698, US 5.838.407, US 5.602.661, US 6.160.597, US 6.144.428, US 6.300.991, todos ellos del solicitante. Usando capas de LPP, se pueden formar segmentos (píxeles) de orientación localmente variable. De este modo, se pueden producir no sólo capas de LCP dicroicas uniformemente alineadas, sino también patrones de orientación complejos estructurados en las capas de LCP dicroicas. Además, son factibles sistemas de múltiples capas formados a partir de apilamientos de capas alternantes de LPP y LCP, en los que al menos una de las capas de LCP es una capa de LCP dicroica. Tales capas o apilamientos de capas se pueden cubrir adicionalmente con otras capas funcionales bien conocidas, tales como, por ejemplo, capas protectoras frente al oxígeno o la humedad, o capas para la protección frente a la radiación ultravioleta.

45 Recientemente se ha demostrado, por ejemplo en el documento WO 99/64924, que materiales fotoorientadores como LPPs también pueden ser capaces de orientar cristales líquidos, tales como LCPs, si se mezclan con la mezcla a orientar antes de la iluminación con luz polarizada. De esta manera, no es necesario formar separadamente las capas de orientación y las capas de LCP. De este modo, también es posible una preparación análoga de una película de LCP dicroica que usa una mezcla de la invención, que además contiene un material fotoorientable.

55 Las mezclas y películas dicroicas de la presente invención se pueden usar para preparar dispositivos electroópticos y ópticos, incluyendo dispositivos de seguridad. Un aspecto adicional de la invención proporciona por lo tanto un componente electroóptico u óptico o un dispositivo de seguridad que comprende una película de polímero cristalino

líquido dicroico formada a partir de una mezcla de la invención. Los ejemplos de componentes ópticos o electroópticos pueden incluir filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores, etc. Los dispositivos de seguridad o de autenticación se pueden usar, por ejemplo, para proteger billetes, tarjetas de crédito, seguridades, tarjetas de identidad y similares frente a la falsificación y al copiado.

5 En otro aspecto, la invención proporciona una capa de orientación que contiene al menos un colorante dicroico según la fórmula I. Tales capas de orientación, que son capaces de inducir una orientación uniforme a una mezcla cristalina líquida, pueden incluir poliimida en forma de caucho, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables. Tales capas de orientación coloreadas se pueden usar en la fabricación de componentes ópticos o electroópticos, que pueden incluir filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores o elementos de dispositivos de seguridad.

Los siguientes ejemplos no limitantes describen adicionalmente la presente invención. Las variaciones de éstos dentro del alcance de la invención serán manifiestas para una persona experta en la técnica.

Se usan las siguientes abreviaturas:

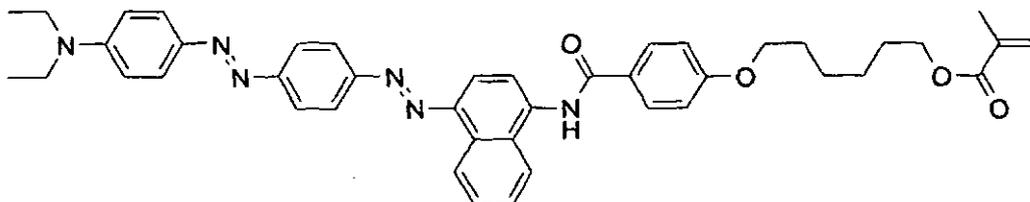
DMAP 4-Dimetilaminopiridina

15 DMF N,N-Dimetilformamida

THF Tetrahydrofurano

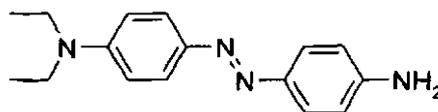
### EJEMPLO 1

Preparación de 2-metilacrilato de 6-{4-[(E)-4-[(E)-[4-(dietilamino)fenil]diazetil]fenil]-diazetil]-1-naftil}amino)carbonil]fenoxi}hexilo



20

1) N-{4-[(E)-4-Aminofenil]diazetil}fenil}-N,N-dietilamina

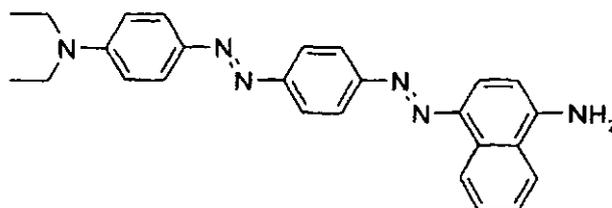


25

Se suspendieron 56,7 g de N,N-dietil-4-[(E)-4-nitrofenil]diazetil]anilina (0,19 M) en 270 ml de metanol a 60°C, y se añadió con precaución una disolución de 147 g de hidrogenosulfuro de sodio monohidratado (1,98 M) en 150 ml de agua. Tras la adición, la suspensión espesa primitiva se volvió más líquida, y la mezcla de reacción hirvió en exceso. Cuando la adición se terminó, se agitó durante 0,5 h a 60°C, después se enfrió hasta la temperatura ambiente y se añadieron 400 ml de agua con hielo. La suspensión resultante se agitó durante 10 min., después los sólidos se separaron por filtración y se lavaron varias veces con agua tibia, dando N-{4-[(E)-4-aminofenil]diazetil}fenil}-N,N-dietilamina casi pura como un sólido naranja rojizo, que se usó sin secar en la etapa siguiente.

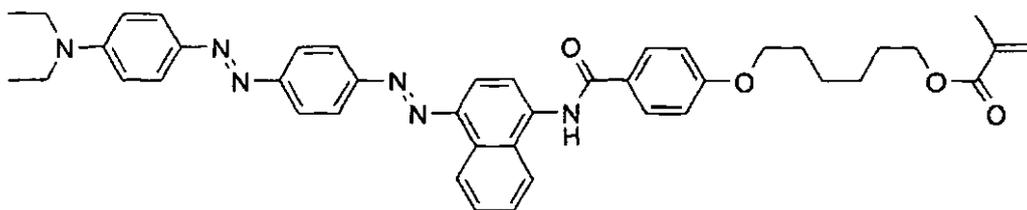
30

2) 4-[(E)-4-[(E)-[4-(Dietilamino)fenil]diazetil]fenil]diazetil]naftalen-1-amina



El sólido todavía húmedo de N-{4-[(E)-(4-aminofenil)diazenil]fenil}-N,N-dietilamina se suspendió en 50 ml de ácido clorhídrico al 37% y 110 ml de agua durante 0,5 h a 15-20°C, después se enfrió hasta 0-5°C y se añadió una disolución de 10,7 g de nitrito de sodio (0,155 M) en 50 ml de agua. Durante la adición, se añadió hielo a la mezcla de reacción para mantener la temperatura entre 0-5°C. Cuando la adición se terminó, la mezcla se agitó durante 0,5 h a esta temperatura, después el exceso de nitrito se destruyó mediante adición de aprox. 1 g de ácido amidosulfónico, y la mezcla se agitó durante otros 5 min. La mezcla de reacción se filtró, la torta se lavó con agua, y el filtrado rojo se añadió a una disolución enfriada (aprox. 15°C), agitada mecánicamente, de 22,2 g de naftilamina (0,155 M) en 150 ml de etanol. Cuando la adición se terminó, la mezcla de acoplamiento se agitó durante 1 h a 20-30°C, después se hizo alcalina mediante adición de aprox. 40 ml de disolución de amoníaco al 26%. El precipitado oscuro se separó por filtración, se lavó varias veces con agua, seguido de 200 ml de metanol dos veces, y se secó. El polvo oscuro resultante se hirvió durante 1 h en 300 ml de tolueno y 300 ml de hexanos, la suspensión formada se enfrió hasta 0°C, y el sólido se separó por filtración, se lavó dos veces con un total de 250 ml de hexanos (150 ml y 100 ml) y se secó para dar 61,02 g (0,144 M, 76% a lo largo de ambas etapas) de 4-[(E)-(4-((E)-[4-(dietilamino)fenil]diazenil)fenil)diazenil]-1-naftil]amino)carbonil]fenoxi}hexilo como polvo rojo.

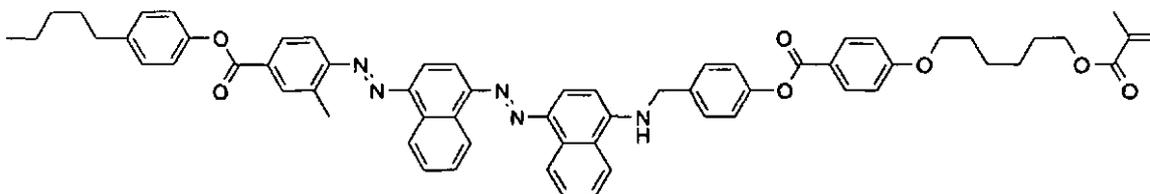
3) 2-Metilacrilato de 6-{4-[(E)-(4-((E)-[4-(dietilamino)fenil]diazenil)fenil)diazenil]-1-naftil]amino)carbonil]fenoxi}hexilo



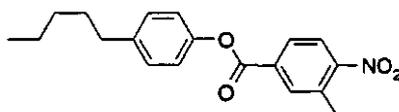
Se disolvieron 2,11 g de 4-[(E)-(4-((E)-[4-(dietilamino)fenil]diazenil)fenil)diazenil]-naftalen-1-amina (5,0 mM) en 10 ml de piridina a 5°C, y se añadió gota a gota una disolución de 1,70 g de cloruro de ácido 4-[[6-(metacrililoilo)hexil]oxi]benzoico (5,25 mM) en 2 ml de piridina. Cuando la adición se terminó, se agitó durante 0,5 h a temperatura ambiente. A la mezcla de reacción se añadieron 100 ml de diclorometano y 10 g de auxiliar de filtración celite. La suspensión resultante se agitó durante 15 min., se filtró, la torta se lavó con diclorometano y el filtrado se redujo hasta aprox. 50 ml. Después, a esta mezcla se añadieron gota a gota 200 ml de metanol a 0°C. Los cristales precipitados se separaron por filtración, se lavaron con metanol frío, y se secaron para dar 3,23 g (4,54 mM, 93%) de 2-metilacrilato de 6-{4-[(E)-(4-((E)-[4-(dietilamino)fenil]diazenil)fenil)diazenil]-1-naftil]amino)carbonil]fenoxi}-hexilo como polvo rojo;  $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 45000$  (THF). Para la purificación total, el colorante se puede cromatografiar de forma ultrarrápida sobre gel de sílice.

## EJEMPLO 2

Preparación de 4-[(E)-(4-((E)-[4-((E)-[4-[[6-(metacrililoilo)hexil]oxi]benzoil)oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]-1-naftil]diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo:



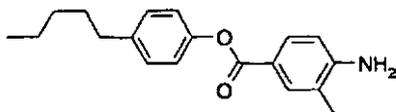
1) 3-Metil-4-nitrobenzoato de 4-pentilfenilo



Se disolvieron 9,50 g de ácido 3-metil-4-nitrobenzoico (52,5 mM) en 400 ml de THF y 53,1 g de trietilamina (525,0 mM). La disolución se enfrió hasta -30°C, y se añadieron 6,01 g de metanosulfocloruro (52,5 mM). La mezcla se agitó durante 1 h a esta temperatura, después se añadió una disolución de 8,21 g de 4-pentilfenol (50,0 mM) en 20 ml de THF, seguido de 100 mg de DMAP. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a -30°C, y se dejó calentar

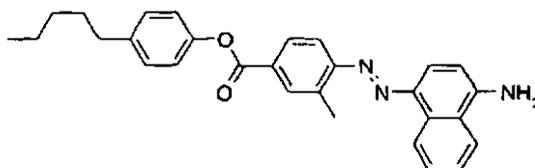
hasta la temperatura ambiente mientras se agitaba toda la noche. Al día siguiente, la mezcla se filtró a través de una almohadilla de auxiliar de filtración celite, y se evaporó hasta sequedad. El residuo se cromatografió de forma ultrarrápida sobre gel de sílice usando ciclohexano/acetato de etilo: 1/1 como eluyente para proporcionar 3-metil-4-nitrobenzoato de 4-pentilfenilo como un aceite amarillo. Rendimiento: 16,2 g (49,5 mM, 99%).

5 2) 4-Amino-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo



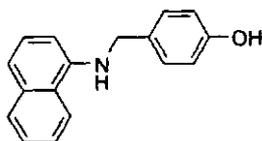
10 Se disolvieron 16,2 g de 3-metil-4-nitrobenzoato de 4-pentilfenilo (49,5 mM) en 250 ml de acetato de etilo, y se añadieron 1,5 g de Pd/C (10%). Esta mezcla se hidrogenó a presión normal. Cuando la cantidad teórica de hidrógeno se consumió, se filtró a través de una almohadilla de auxiliar de filtración celite, y se evaporó hasta sequedad para dar 14,5 g (49,0 mM, 98%) de 4-amino-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo como cristales beige.

3) 4-[(E)-(4-Amino-1-naftil)diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo



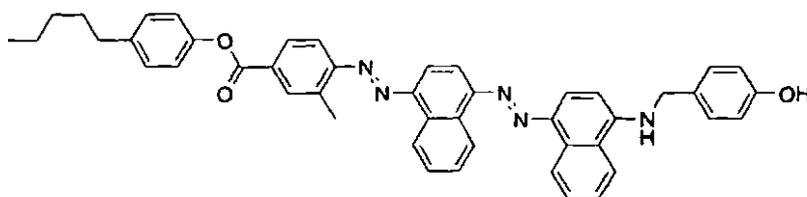
15 Se suspendieron 5,95 g de 4-amino-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo (20,0 mM) en 100 ml de DMF y 20 ml de ácido clorhídrico al 37%. La suspensión se enfrió hasta 5°C, y se añadió gota a gota una disolución de 1,40 g de nitrito de sodio (20,0 mM) en 5 ml de agua. Cuando la adición se terminó, la mezcla se agitó durante 0,5 h a temperatura ambiente, después se enfrió hasta 5°C, y el exceso de nitrito se destruyó mediante adición de aprox. 0,1 g de ácido amidosulfónico, y la mezcla se agitó durante otros 5 min. La mezcla de reacción se vertió sobre 500 ml de agua con hielo. A esta disolución se añadió una disolución de 2,86 g de 1-naftilamina (20,0 mM) en 10 ml de DMF. Cuando se terminó la adición, la mezcla de acoplamiento se agitó durante 0,5 h a 5°C, y después se hizo alcalina mediante adición de aprox. 20 ml de disolución de amoníaco al 26%. El precipitado oscuro se separó por filtración, se lavó varias veces con agua, y se secó. El polvo rojo-marrón resultante se hirvió durante 1 h en 150 ml de metanol, la suspensión formada se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el sólido se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó para dar 7,19 g (15,9 mM, 80%) de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo como cristales rojos.

25 4) 4-[(1-Naftilamino)metil]fenol



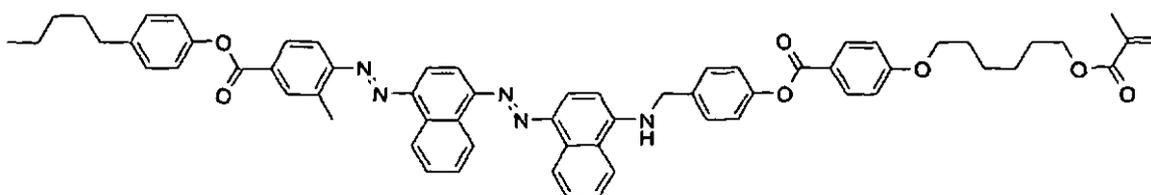
30 Se disolvieron 28,64 g de 1-naftilamina (0,20 M) y 24,42 g de 4-hidroxibenzaldehído (0,20 M) en 200 ml de isopropanol, y se añadió una cantidad catalítica de ácido p-toluenosulfónico (aprox. 0,1 g). La mezcla se agitó a temperatura ambiente toda la noche. La suspensión resultante se enfrió después hasta 5°C, y se añadieron en porciones a esta temperatura 7,57 g de borohidruro de sodio (0,20 M). Se agitó toda la noche, dejando que la mezcla se calentase hasta la temperatura ambiente. Al día siguiente, se añadieron gota a gota aprox. 12 ml de ácido acético glacial, seguido de 400 ml de agua. El sólido resultante se separó por filtración, se lavó con agua, y se secó para dar 46,8 g de cristales beige. Como la reacción no estaba terminada, estos 46,8 g de cristales beige se disolvieron en 100 ml de THF y 300 ml de MeOH. La disolución se enfrió hasta 5°C, y se añadieron en pequeñas porciones 7,10 g adicionales de borohidruro de sodio (0,187 M). Cuando la adición se terminó, se agitó durante 0,5 h a 10°C, y después se trató con aprox. 12 ml de ácido acético glacial. Aproximadamente 2/3 del disolvente se separó por filtración, y el residuo se diluyó con 300 ml de agua. El sólido resultante se separó por filtración, se lavó con agua y se secó para dar 45,74 g (0,184 M, 92%) de 4-[(1-naftilamino)metil]fenol puro como cristales beige.

5) 4-[(E)-[4-((E)-[4-[(4-Hidroxibencil)amino]-1-naftil]-diazenil)-1-naftil]diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo



Se disolvieron 2,26 g de 4-[(E)-4-(4-amino-1-naftil)diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo (5,00 mM) en 20 ml de piridina y 120 ml de ácido acético glacial. La disolución se enfrió hasta 3°C, y se añadió gota a gota una disolución de 0,35 g de nitrito de sodio (5,00 mM) en 3 ml de agua. Cuando la adición se terminó, la mezcla se agitó durante 0,5 h a 3°C, después el exceso de nitrito se destruyó mediante adición de aprox. 0,1 g de ácido amidosulfónico, y la mezcla se agitó durante otros 5 min. A esta disolución se añadió una disolución de 1,25 g de 4-[(1-naftilamino)metil]fenol (5,00 mM) en 5 ml de DMF a 3°C. Cuando la adición se terminó, la mezcla de acoplamiento se agitó durante 0,5 h a 3°C, y después 1 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre agua con hielo, y el precipitado oscuro se separó por filtración, se lavó varias veces con agua y se secó para dar 3,45 g (4,85 mM, 97%) de 4-[(E)-4-((E)-4-[(4-hidroxi-bencil)-amino]-1-naftil)-diazenil]-1-naftil]-diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo como cristales oscuros.

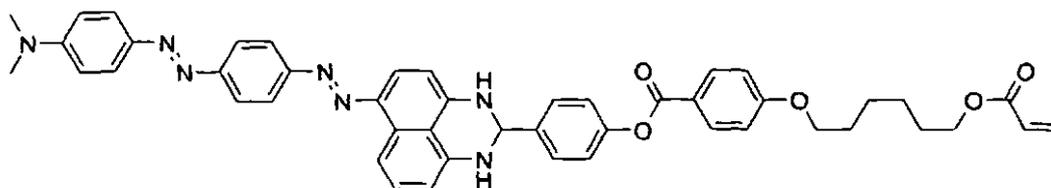
6) 4-[(E)-4-((E)-4-[(4-((6-(Metacrililoilo)hexil)oxi)-benzoil)oxi]bencil)amino]-1-naftil]-diazenil]-1-naftil]-diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo



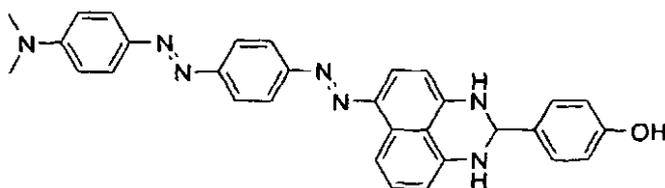
Se disolvieron 0,68 g de ácido 4-[(6-(metacrililoilo)hexil)oxi]benzoico (2,20 mM) en 20 ml de THF y 2,22 g de trietilamina (22,00 mM). La disolución se enfrió hasta -30°C, y se añadieron 0,25 ml de metansulfocloruro (2,20 mM). La mezcla se agitó durante 1 h a esta temperatura, y después se añadieron de una vez 1,42 g de 4-[(E)-4-((E)-4-[(4-hidroxi-bencil)-amino]-1-naftil)-diazenil]-1-naftil]-diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo (2,00 mM), seguido de 50 mg de DMAP. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a -30°C, y se dejó calentar hasta la temperatura ambiente mientras se agitaba toda la noche. Al día siguiente, se añadieron 10 g de auxiliar de filtración celite, y la suspensión resultante se agitó durante 15 min., se filtró, la torta se lavó con THF y el filtrado se evaporó hasta sequedad. El residuo se disolvió en 10 ml de diclorometano, y después se añadió gota a gota a esta disolución aprox. 30 ml de metanol a 0°C. Los cristales precipitados se separaron por filtración, se lavaron con metanol frío, y se secaron para dar 1,60 g (1,60 mM, 80%) de 4-[(E)-4-((E)-4-[(4-((6-(metacrililoilo)hexil)oxi)benzoil)oxi]bencil)amino)-1-naftil]-diazenil]-1-naftil]-diazenil]-3-metilbenzoato de 4-pentilfenilo como cristales oscuros;  $\lambda_{\max}$  = 571 nm,  $\epsilon$  = 35000 (THF). Para la purificación total, el colorante se puede cromatografiar de forma ultrarrápida sobre gel de sílice.

### EJEMPLO 3

Preparación de 4-[(6-(acrililoilo)hexil)oxi]-benzoato de 4-[(E)-4-((E)-4-(dimetilamino)fenil)diazenil]fenil]-diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}fenilo:



1) 4-[(E)-4-((E)-4-(Dimetilamino)fenil)diazenil]fenil]-diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}fenilo

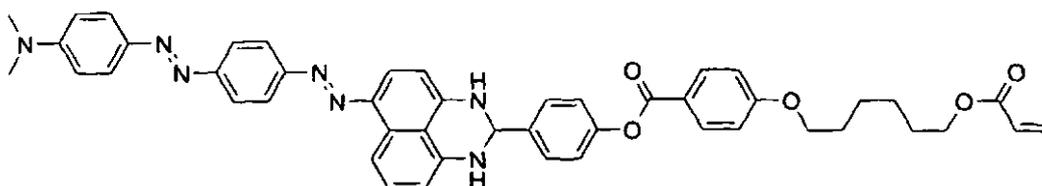


Una mezcla que comprende 1,58 g de 1,8-diaminonaftaleno (10,00 mM), 1,22 g de 4-hidroxibenzaldehído (10,00 mM) y 20 ml de etanol se agitó y se puso a reflujo durante 1 h.

5 Mientras tanto, se diazotizó 4-N,N-dimetilazodianilina como se describe en lo siguiente: se disolvieron 2,40 g de 4-N,N-dimetilazodianilina (10,00 mM) en 10 ml de DMF. Se añadieron 6 ml de HCl al 37% y 15 ml de agua, y la mezcla se enfrió hasta 0°C y se trató gota a gota con una disolución de 0,69 g de nitrito de sodio (10,00 mM) en 5 ml de agua. Cuando la adición se terminó, la mezcla oscura obtenida se agitó adicionalmente a 0°C durante 2 h, momento en el que estuvo lista para la reacción de acoplamiento.

10 Para la reacción de acoplamiento, la mezcla a reflujo que contiene 1,8-diaminonaftaleno y 4-hidroxibenzaldehído se enfrió hasta 0°C, y se añadió gota a gota la disolución de diazo. Después de que la adición estaba terminada (en 30 min.), la mezcla de reacción se agitó durante 30 min. adicionales entre 0° y 10°C, y después se enfrió hasta 0°C. A esta temperatura, se añadió gota a gota una disolución de 7,0 g de acetato de potasio en 25 ml de agua. Después de que la adición estuvo terminada (en 30 min.), la mezcla de reacción se agitó adicionalmente a 0°C durante 1 h y después a temperatura ambiente durante 30 min. El precipitado oscuro que se produjo se separó por filtración, se lavó con agua (3 x 100 ml) y se secó para dar 4,90 g (9,60 mM, 96%) de 4-{6-[(E)-4-[(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]fenil]diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}-fenol como un polvo oscuro.

2) 4-{6-[(Acriloiloxi)hexil]oxi}benzoato de 4-{6-[(E)-4-[(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]fenil]diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}fenilo



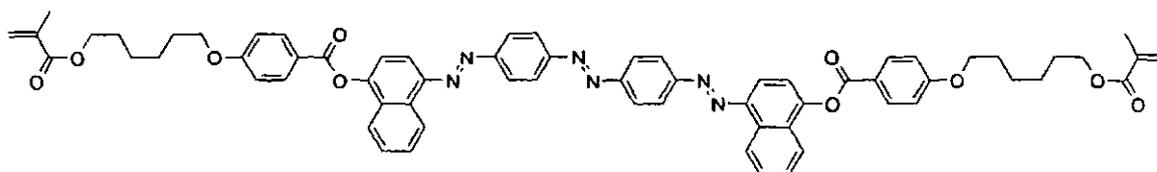
20 A una disolución enfriada con hielo de 1,47 g de ácido 4-{6-[(acrililoiloxi)hexil]oxi}benzoico (5,00 mM) y 0,24 g de DMAP (2,00 mM) en 20 ml de diclorometano, se añadió gota a gota una disolución de 1,03 g de DCC (5,00 mM) en 10 ml de diclorometano. Después de que la adición estuvo terminada (en 15 min.) la agitación se continuó a 0°C durante 90 min. adicionales, después se añadieron 2,57 g de 4-{6-[(E)-4-[(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]fenil]diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}-fenol (5,00 mM) a la mezcla de reacción, que se agitó adicionalmente durante

25 3 h a temperatura ambiente. La mezcla marrón oscura obtenida se filtró a través de una almohadilla de 20 g de auxiliar de filtración celite, la torta se lavó con 60 ml de diclorometano, y el filtrado se concentró hasta aproximadamente 1/3, seguido de precipitación con ciclohexano/hexano 50 ml/50 ml. El precipitado marrón obtenido se separó por filtración, se lavó con 10 ml de hexano y se secó para dar 3,80 g (4,80 mM, 96%) de un polvo marrón oscuro de 4-{6-[(acrililoiloxi)hexil]oxi}benzoato de 4-{6-[(E)-4-[(E)-[4-(dimetilamino)fenil]diazenil]fenil]diazenil]-2,3-dihidro-1H-pirimidin-2-il}fenilo;  $\lambda_{\text{max}} = 547 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 53000$  (THF). Para la purificación total, el colorante se puede cromatografiar de forma ultrarrápida sobre gel de sílice.

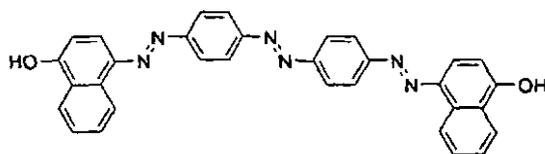
30

#### EJEMPLO 4

Preparación de bis{4-[(E)-4-[(4-[(6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]-1-naftil]diazenil]fenil}-(E)-diazeno:

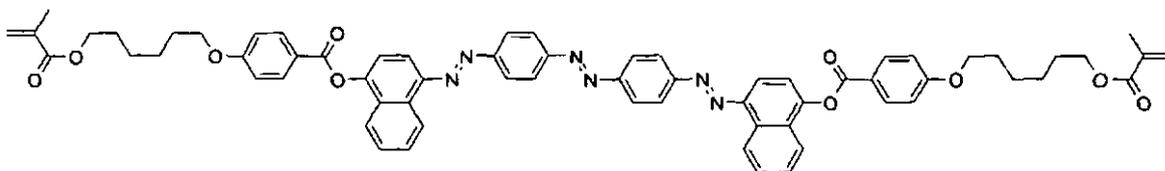


35 1) Bis{4-[(E)-4-[(4-[(6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]-1-naftil]diazenil]fenil}-(E)-diazeno



5 Se disolvieron 1,06 g de 4-[(E)-(4-aminofenil)diazenil]fenilamina (5,00 mM) en 15 ml de agua y 3 ml de ácido clorhídrico al 37%. La disolución roja se enfrió hasta 5°C, y se añadió gota a gota una disolución de 0,70 g de nitrito de sodio (10,00 mM) en 5 ml de agua a esta temperatura. Cuando la adición se terminó, la mezcla se agitó durante 1 h a 5°C, y después el exceso de nitrito se destruyó mediante adición de aprox. 0,1 g de urea y la mezcla se agitó durante otros 5 min. A la mezcla de reacción se añadió una disolución de 1,44 g de 1-naftol (10,00 mM), 0,6 g de hidróxido de sodio y 2,0 g de acetato de potasio en 10 ml de agua. Cuando la adición se terminó, el pH se ajustó hasta pH  $\approx$  7 mediante adición de soda, y la mezcla de acoplamiento se agitó durante 2 h entre 0-10°C. Después, se hizo ligeramente ácida mediante adición de ácido acético glacial, y el precipitado se separó por filtración, se lavó varias veces con agua y se secó. El polvo naranja resultante se hirvió durante 1 h en 50 ml de diclorometano, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el sólido se separó por filtración, se lavó con diclorometano y se secó para dar 2,20 g (4,20 mM, 84%) de bis{4-[(E)-(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]-fenil}-(E)-diazeno como cristales naranjas.

## 2) Bis{4-((E)-{4-[(4-[(6-(metacriloiloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]-1-naftil}diazenil)fenil)-(E)-diazeno

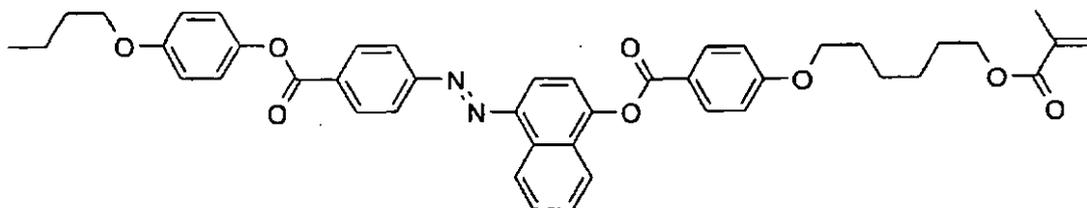


15 Se disolvieron 1,28 g de ácido 4-[(6-(metacriloiloxi)hexil]oxi)benzoico (4,20 mM) en 30 ml de THF y 4,00 g de trietilamina (40,00 mM). La disolución se enfrió hasta -30°C, y se añadieron 0,48 g de metansulfocloruro (4,20 mM). La mezcla se agitó durante 0,5 h a esta temperatura, después se añadieron de una vez 1,04 g de bis{4-[(E)-(4-hidroxi-1-naftil)diazenil]fenil}-(E)-diazeno (2,00 mM), seguido de 50 mg de DMAP. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a -30°C, y se dejó calentar hasta la temperatura ambiente mientras se agitaba toda la noche. Al día siguiente, la mezcla de reacción se vertió sobre 200 ml de agua, la suspensión resultante se agitó durante 10 min., y los sólidos se separaron por filtración, se lavaron con agua y se secaron. El polvo naranja resultante se hirvió durante 1 h en 25 ml de etanol, se enfrió hasta la temperatura ambiente, y el sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó para dar 1,60 g (1,46 mM, 73%) de bis{4-((E)-{4-[(4-[(6-(metacriloiloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]-1-naftil}diazenil)fenil)-(E)-diazeno como cristales naranjas;  $\lambda_{\max}$  = 428 nm,  $\epsilon$  = 52000 (THF).

## 25 EJEMPLOS 5-23

A continuación se dan aquí las fórmulas estructurales y datos de UV (valores  $\lambda_{\max}$  y  $\epsilon$ ; en THF, si no se indica de otro modo) de colorantes dicroicos adicionales según la invención, sintetizados usando métodos similares como se describen en los ejemplos 1-4.

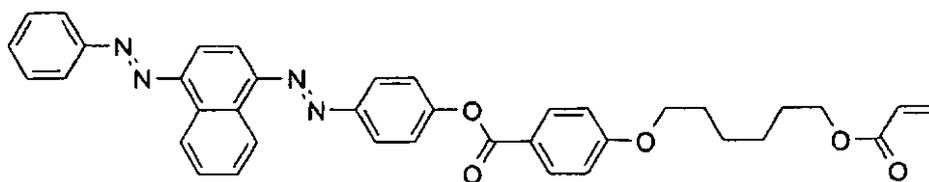
### EJEMPLO 5



30

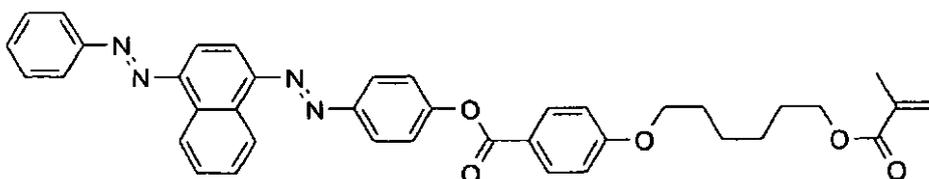
$\epsilon$  = 21000,  $\lambda_{\max}$  = 392 nm

**EJEMPLO 6**



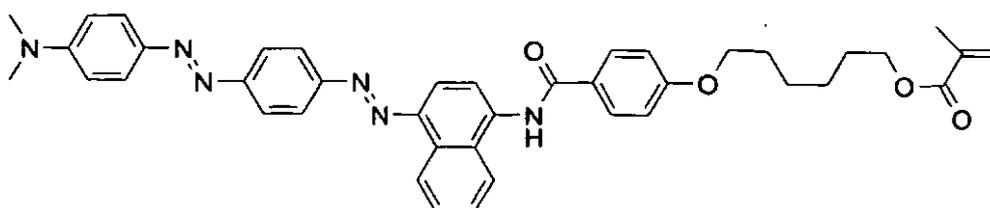
$\epsilon = 44000$ ,  $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

**EJEMPLO 7**



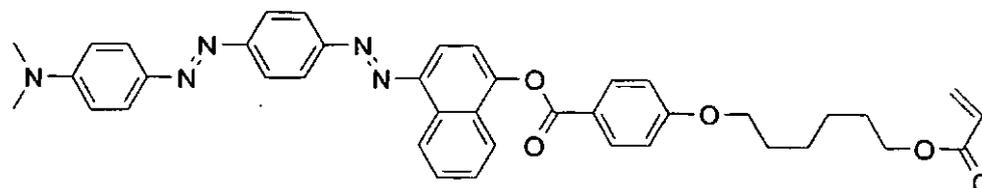
5  $\epsilon = 43000$ ,  $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

**EJEMPLO 8**



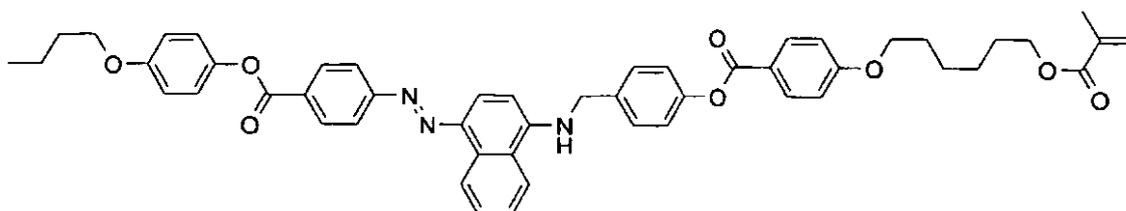
$\epsilon = 44000$ ,  $\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$

10 **EJEMPLO 9**



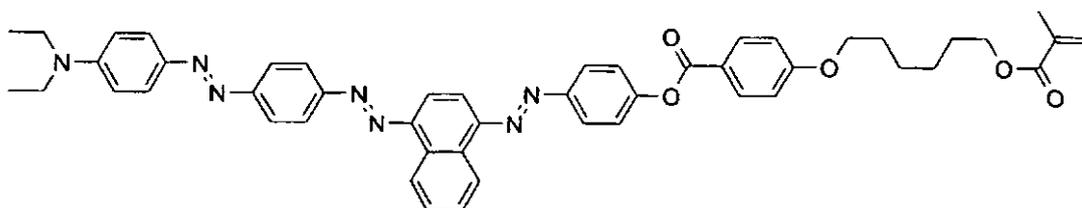
$\epsilon = 41000$ ,  $\lambda_{\max} = 483 \text{ nm}$

**EJEMPLO 10**



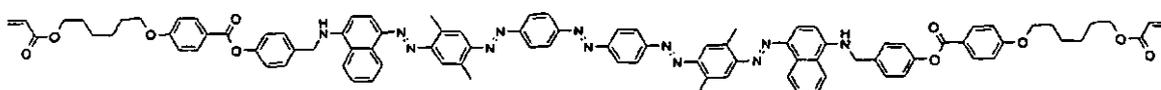
15  $\epsilon = 33000$ ,  $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$

**EJEMPLO 11**



$\epsilon = 51000$ ,  $\lambda_{\max} = 523$  nm

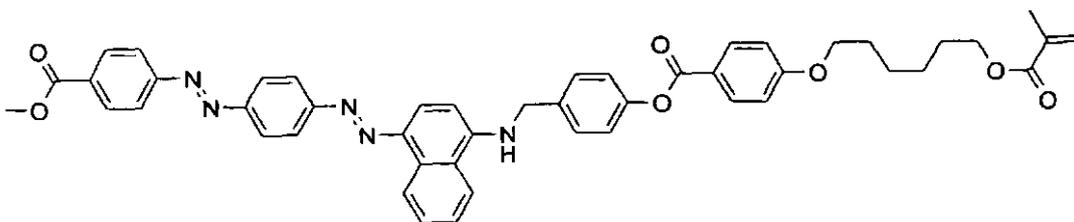
**EJEMPLO 12**



5

$\epsilon = 63000$ ,  $\lambda_{\max} = 546$  nm

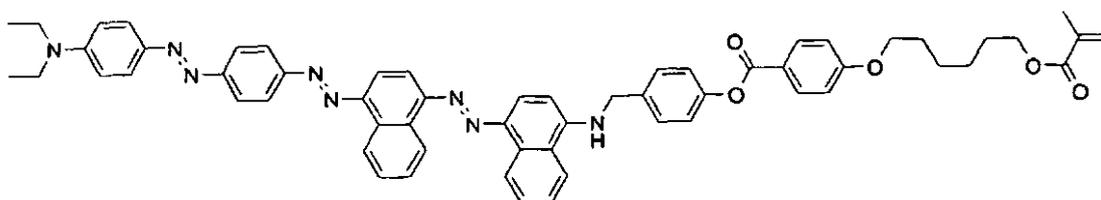
**EJEMPLO 13**



$\epsilon = 39000$ ,  $\lambda_{\max} = 532$  nm

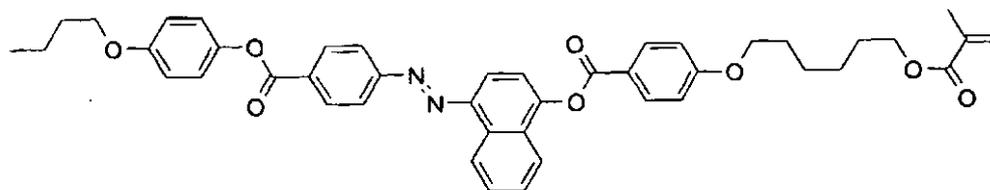
10

**EJEMPLO 14**



$\epsilon = 55000$ ,  $\lambda_{\max} = 579$  nm

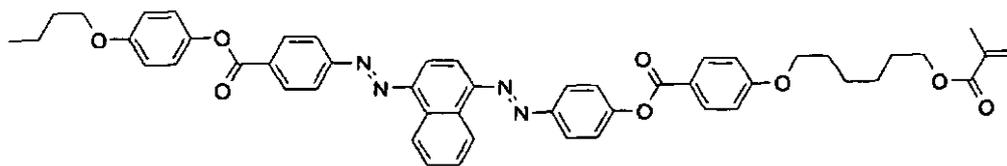
**EJEMPLO 15**



15

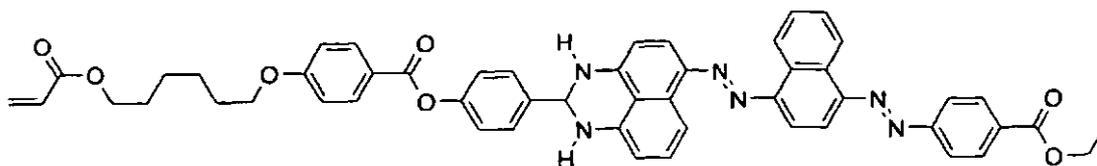
$\epsilon = 21000$ ,  $\lambda_{\max} = 392$  nm

**EJEMPLO 16**



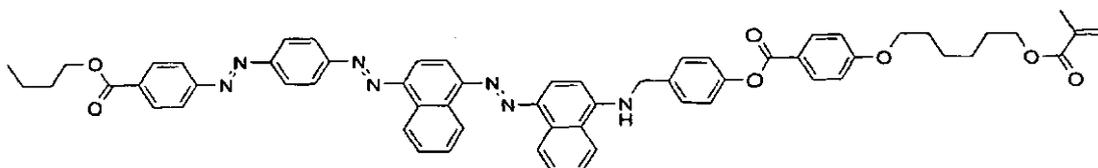
$\epsilon = 28000$ ,  $\lambda_{\max} = 432$  nm

**EJEMPLO 17**



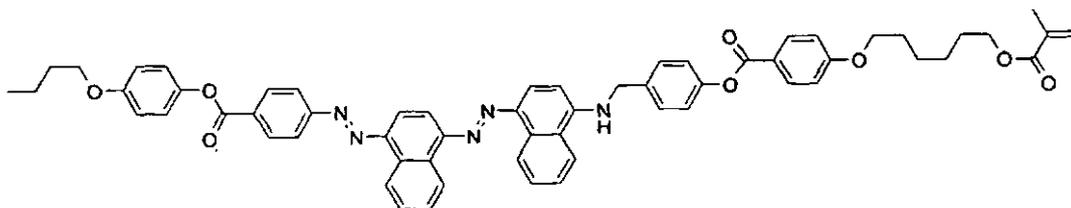
5  $\epsilon = 32000$ ,  $\lambda_{\max} = 615$  nm

**EJEMPLO 18**



$\epsilon = 39000$ ,  $\lambda_{\max} = 583$  nm

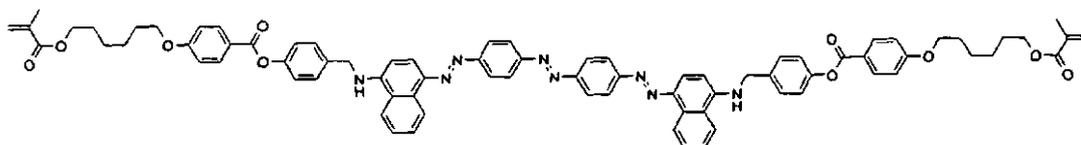
**EJEMPLO 19**



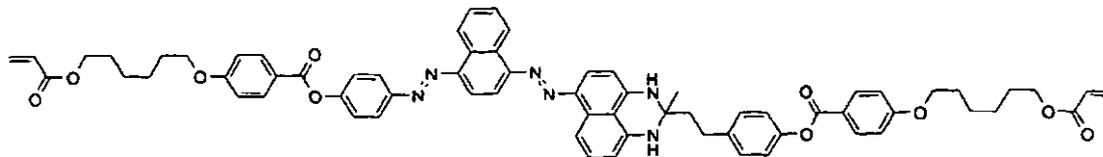
10

$\epsilon = 37000$ ,  $\lambda_{\max} = 576$  nm

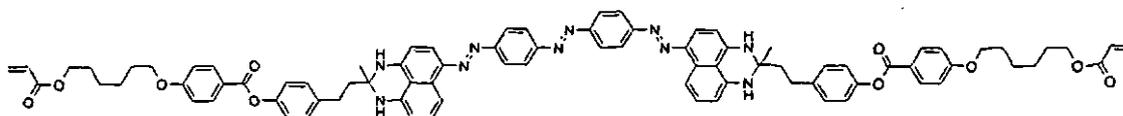
**EJEMPLO 20**



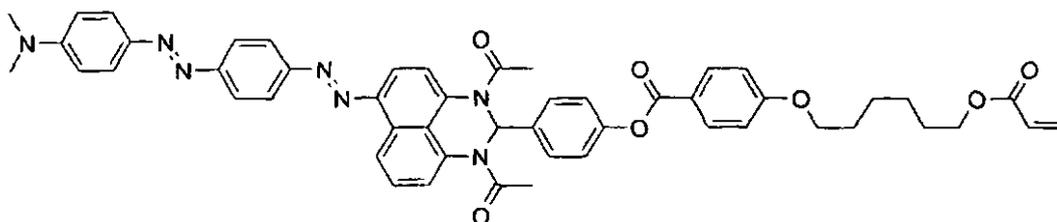
$\epsilon = 75000$ ,  $\lambda_{\max} = 559$  nm

**EJEMPLO 21**

$\epsilon = 26000$ ,  $\lambda_{\max} = 605$  nm

**EJEMPLO 22**

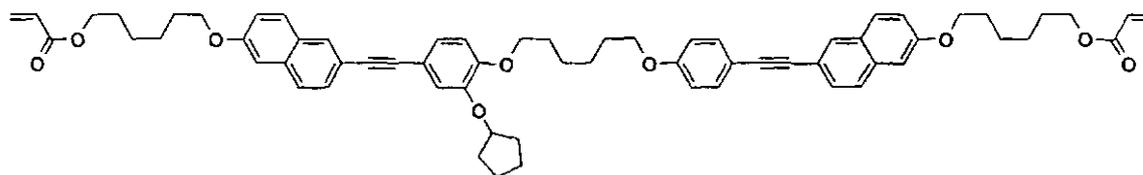
5  $\epsilon = 54000$ ,  $\lambda_{\max} = 592$  nm

**EJEMPLO 23**

$\epsilon = 44000$ ,  $\lambda_{\max} = 501$  nm ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

**EJEMPLOS PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS DICROICAS**

- 10 El parámetro de orden mostrado aquí en lo sucesivo en los ejemplos 24-30 se obtuvieron cada uno disolviendo un colorante dicroico en una mezcla de LCP  $M_{\text{LCP}}$ . La mezcla  $M_{\text{LCP}}$  estaba compuesta de 99% en peso del monómero de LCP:



y 1% en peso de Tinuvin 123 (Ciba).

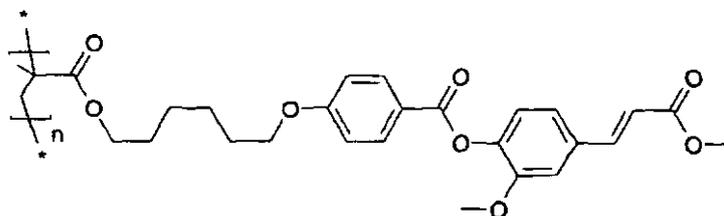
- 15 A esta mezcla  $M_{\text{LCP}}$  se añadieron 2% en peso del fotoiniciador IRGARCURE369 (Ciba) y la cantidad dada más abajo del colorante dicroico respectivo, para dar la mezcla  $M_{\text{LCP}}/\text{COLORANTE}$ .

**EJEMPLOS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE LCP DICROICAS**

- 20 Se prepararon muestras de películas de LCP dicroicas, con lo que cada muestra comprendió una capa de alineamiento y una capa de polímero de cristal líquido dicroica. Las capas de alineamiento se obtuvieron usando la técnica de alineamiento linealmente fotopolimerizable (LPP). En lo siguiente se describe la preparación de las muestras.

Los materiales de LPP adecuados para la producción de una capa de orientación de LPP se describen, por ejemplo, en las publicaciones de patentes EP 0 611 786, WO 96/10049 y EP 0 763 552, e incluyen derivados de ácido

cinámico y derivados de ácido ferúlico. Para los ejemplos, se escogió el siguiente material de LPP:



5 Una disolución al 2% de este material de LPP en metilpropilcetona (MPK) como disolvente se revistió de forma giratoria a 2000 rpm durante 60 segundos a temperatura ambiente (20°C). La capa se secó entonces durante 5 a 10 minutos a 130 a 150°C en una etapa caliente. Posteriormente, la capa se expuso a luz linealmente polarizada procedente de una lámpara de mercurio de presión elevada durante 10 a 550 segundos (dependiendo de la intensidad de la lámpara y de las características de las capas de LPP y de LCP dicroica) a temperatura ambiente. La capa se usó entonces como una capa de orientación para un material de cristal líquido que comprende colorantes dicroicos.

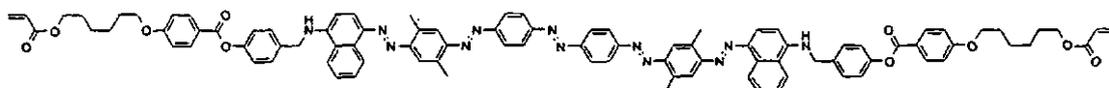
10 Para la producción de las capas de LCP dicroicas, las mezclas  $M_{LCP/COLORANTE}$  se disolvieron en anisol para dar una disolución al 30% en peso. Estas mezclas de LCP se revistieron entonces giratoriamente a 800 rpm durante 60 segundos sobre las capas de LPP fotoexpuestas. Las capas de LCP dicroicas revestidas giratoriamente se secaron entonces a 60°C durante aproximadamente 1 minuto en una etapa caliente. Para la reticulación mediante fotoiniciación de los cristales líquidos y componentes colorantes, las capas se expusieron a luz isotrópica procedente de una lámpara de xenon durante alrededor de 5 minutos (dependiendo de la intensidad de la lámpara) en una atmósfera inerte.

Usando el procedimiento descrito anteriormente, se prepararon siete ejemplos diferentes, Ejemplos 24-30, de capas de LCP dicroicas fotoalineadas sobre sustratos de vidrio, y su parámetro de orden S se midió a la longitud de onda indicada.

## 20 EJEMPLOS DE PARÁMETROS DE ORDEN

### EJEMPLO 24

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

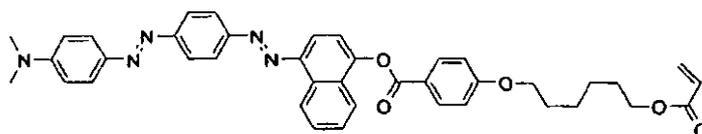


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

25 El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 566$  nm fue: S = 0,81.

### EJEMPLO 25

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

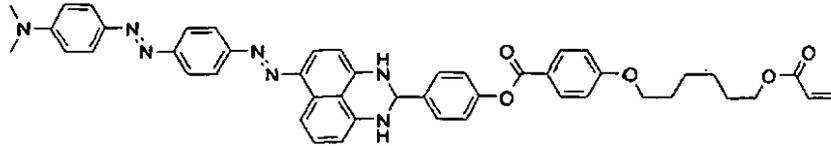


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

30 El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 508$  nm fue: S = 0,85.

**EJEMPLO 26**

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

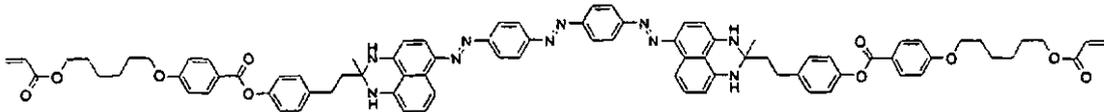


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 556$  nm fue: S = 0,84.

5 **EJEMPLO 27**

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

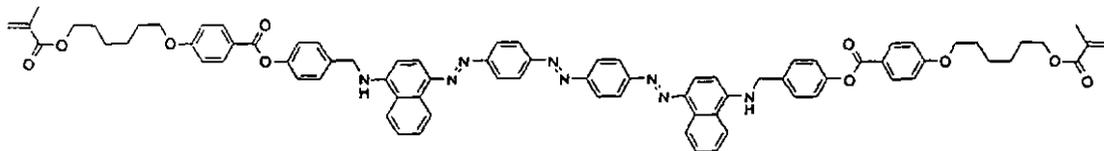


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 600$  nm fue: S = 0,84.

10 **EJEMPLO 28**

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

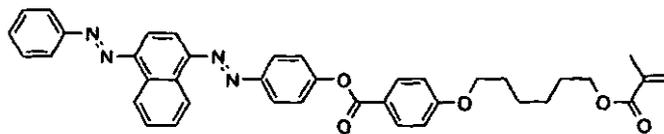


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 566$  nm fue: S = 0,90.

15 **EJEMPLO 29**

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico

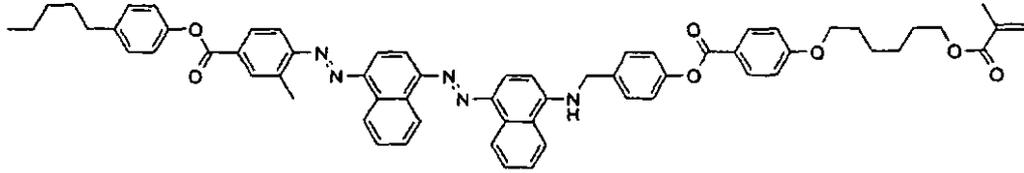


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

20 El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 456$  nm fue: S = 0,77.

**EJEMPLO 30**

Para este ejemplo, se usó 4% en peso del colorante dicroico



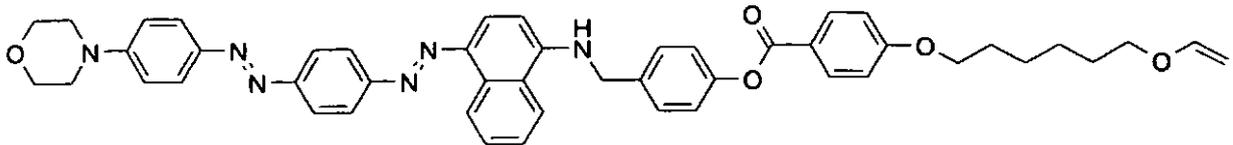
en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{max} = 578$  nm fue:  $S = 0,82$ .

5 **EJEMPLOS 31-33**

En lo sucesivo se darán las fórmulas estructurales y los datos de UV (valores de  $\lambda_{max}$  y  $\epsilon$ ; en THF) de colorantes dicroicos adicionales según la invención, sintetizados usando métodos similares como se describe en los ejemplos 1-4.

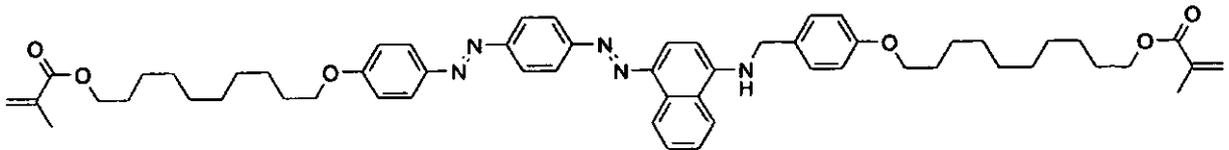
**EJEMPLO 31**



10

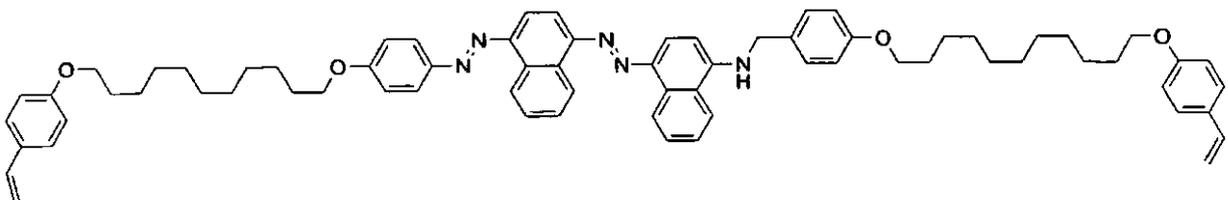
$\epsilon = 44000$ ,  $\lambda_{max} = 517$  nm

**EJEMPLO 32**



$\epsilon = 47000$ ,  $\lambda_{max} = 515$  nm

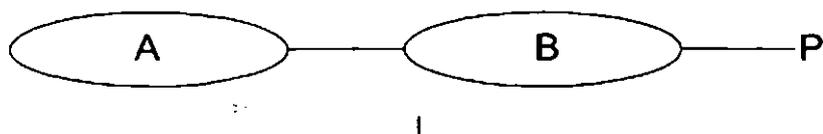
15 **EJEMPLO 33**



$\epsilon = 42300$ ,  $\lambda_{max} = 552$  nm

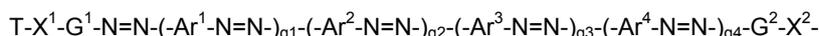
REIVINDICACIONES

1. Un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula general I:

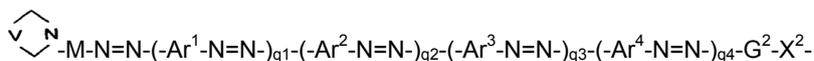


en la que:

5 A representa un resto dicroico, el cual está representado por las fórmulas IIIa o IIIb:



IIIa



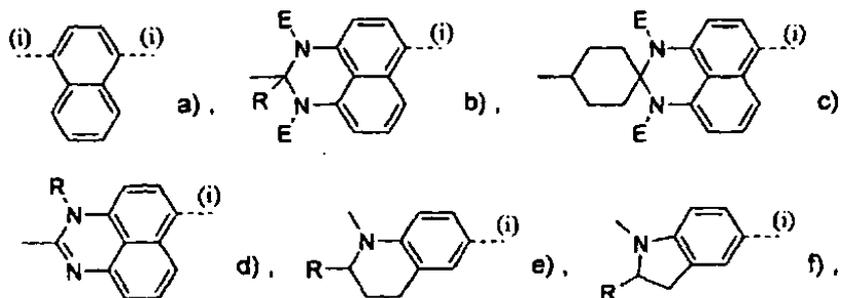
IIIb

10 en las que

15  $Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4$  son, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, 1,4- o 1,5-naftileno, que están no sustituidos, mono- o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo,  $-NR^1R^2$  o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente y  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono;

$q^1, q^2, q^3, q^4$  son independientemente 0 ó 1;

$G^1, G^2$  representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno o un grupo de fórmula a) a f)



20

25 que está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo,  $-NR^1R^2$  o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser independientemente sustituidos por  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^1-CO-$ ,  $-CO-NR^1-$ ,  $-NR^1-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^1-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ ,

25

en el que  $R^1$  y  $R^2$  representen independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan los enlazamientos al grupo de unión a azo,

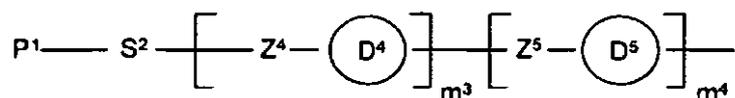
30

R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono;

E representan, cada uno independientemente, hidrógeno, radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, o grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo, o acrililo o metacrililo;

5 M representa 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, los cuales están no sustituidos, mono- o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo,  $-NR^1R^2$  o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^1-CO-$ ,  $-CO-NR^1-$ ,  $-NR^1-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^1-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ , en los que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

10 T representa un grupo de subestructura IV



IV

en la que

15  $P^1$  representa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable que es  $CH_2=CY-COO-$ ,  $CH_2=CH-O-$  o  $CH_2=CY-$ ,

en el que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo,  $R^2$  es hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono,  $R^3$  es hidrógeno o alcoxi inferior, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno;

20  $S^2$  representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como  $-(CH_2)_r-$ , y también  $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-NR^2-CO-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-NR^2-CO-O-(CH_2)_s-$ ,  $-(CH_2)_r-(OCH_2CH_2)_s-(CH_2)_t-$ , en los que r, s y t son cada uno un número entero de 1 a 20, la suma de  $r + s + t \leq 21$ , en los que  $R^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, y que están unidos al resto dicroico y al  $P^1$ , respectivamente, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

30  $Z^4, Z^5$  representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo, o un resto alquileno de cadena lineal o ramificado, el cual está no sustituido, monosustituido o polisustituido con flúor, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^2-CO-$ ,  $-CO-NR^2-$ ,  $-NR^2-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^2-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ ,  $-CR^2=C-CO-$ , en los que  $R^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono; y

35  $D^4, D^5$  representan, cada uno independientemente, un grupo aromático o alicíclico, el cual está no sustituido o sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, en el que Q tiene el significado dado anteriormente;

40  $X^1, X^2$  cuando están enlazados a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NW-$ ,  $-CH_2-NW-$ ,  $-NW-CH_2-$ ,  $-N=CR-$ ,  $-CR=N-$ ,  $-NW-CO-$  o  $-CO-NW-$ , y preferiblemente  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NR-$  o  $-CH_2-NR-$ ,  $-NR-CH_2-$ ,  $-NR-CO-$  o  $-CO-NR-$ , y

45 cuando están enlazados a un grupo de fórmula b), c) o d) representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2\cdots^{(iv)}-NW-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-O-CH_2-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$  o  $-NW-CH_2-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ , preferiblemente un enlace covalente sencillo,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-NW-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-$ , y lo más preferible

un enlace covalente sencillo o  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , en los que las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula b), c) o d), y

5 cuando están enlazados a un grupo de fórmula e) o f) representan cada uno independientemente  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-\text{NW}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-\text{OCO}-\text{CH}_2\cdots^{(iv)}$  o  $-\text{CH}_2-\text{OCO}\cdots^{(iv)}$ , en los que las líneas discontinuas (iv) simbolizan el enlazamiento a los grupos de fórmula e) o f), y

en los que W representa un grupo de subestructura V



en la que

10  $\text{P}^2$  representa hidrógeno, ciano o un grupo PG polimerizable que es  $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$  o  $\text{CH}_2=\text{CY}-$ ,

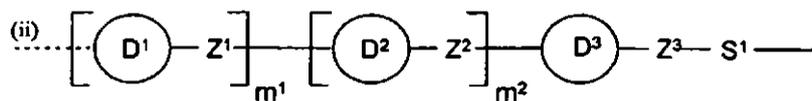
en los que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo; y

15  $\text{Sp}$  representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como un grupo alquileo de  $\text{C}_{1-5}$  de cadena lineal, y también  $-(\text{CH}_2)_u-\text{O}-(\text{CH}_2)_v-$ ,  $-(\text{CH}_2)_u-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_v-$ ,  $-(\text{CH}_2)_u-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_v-$ , en los que u y v son cada uno un número entero de 1 a 4, la suma de u + v ≤ 4;

V se selecciona del grupo que consiste en un enlace covalente sencillo,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{NT}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$ , en el que T tiene el significado dado anteriormente;

con la condición de que si  $\text{G}^1$ ,  $\text{G}^2$  y M son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido, al menos uno de  $\text{Ar}^1$ ,  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$  o  $\text{Ar}^4$  sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido

B representa un grupo de subestructura II



II

25 en la que la línea discontinua (ii) simboliza el enlazamiento a dicho resto dicroico, y en la que:

30  $\text{D}^1$ ,  $\text{D}^2$ ,  $\text{D}^3$  representan, cada uno independientemente, un grupo aromático o alicíclico, que está no sustituido o sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 10 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por Q, con lo que Q representa  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{NR}-$ ,  $-\text{NR}-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NR}-$ ,  $-\text{NR}-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}-$ ,  $-\text{NR}-\text{CO}-\text{NR}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ , y R tiene el significado dado anteriormente;

35  $\text{S}^1$  representa un enlace sencillo, o un agrupamiento alquilénico de cadena lineal o ramificado, tal como  $-(\text{CH}_2)_r-$ , y también  $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$ ,  $-(\text{CH}_2)_r-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_s-(\text{CH}_2)_t-$ , en los que r, s y t son cada uno un número entero de 1 a 20, la suma de r + s + t ≤ 21, en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono, y que están unidos al resto dicroico y al grupo polimerizable, respectivamente, de manera que los heteroátomos no están enlazados directamente entre sí;

40  $\text{Z}^1$ ,  $\text{Z}^2$ ,  $\text{Z}^3$  representan, cada uno independientemente, un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, tal como un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden

ser sustituidos independientemente por Q o  $-\text{CR}=\text{C}-\text{CO}-$ , en los que Q y R tienen el significado dado anteriormente;

$m^1, m^2$  son independientemente 0 ó 1; y

P representa hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o un grupo PG polimerizable que es  $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COO}-$ ,

5

en el que Y representa, cada uno independientemente, hidrógeno, cloro o metilo; y

con la condición de que el compuesto de fórmula I comprenda al menos un grupo PG polimerizable como se define aquí anteriormente.

10 2. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los anillos  $\text{D}^1, \text{D}^2, \text{D}^3, \text{D}^4$  y  $\text{D}^5$ , independientemente entre sí, son no sustituidos, saturados, de cinco o seis miembros, o anillos aromáticos de seis a diez miembros, que están no sustituidos, mono- o poli-sustituidos con flúor o cloro o nitro o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 6 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{NR}^2-\text{CO}-, -\text{CO}-\text{NR}^2-, -\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^2-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono.

15

20 3. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 3, en el que los anillos  $\text{D}^1, \text{D}^2, \text{D}^3, \text{D}^4$  y  $\text{D}^5$  son ciclopentan-1,3-diilo no sustituido, 1,3-dioxano-2,5-diilo no sustituido, ciclohexan-1,4-diilo no sustituido, naftalen-2,6-diilo no sustituido o 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor o cloro o con un resto alquilo de cadena lineal o ramificado que tiene 1 a 3 átomos de carbono, resto alquilo el cual está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-$ .

20

4. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 3, en el que los anillos  $\text{D}^1, \text{D}^2, \text{D}^3, \text{D}^4$  y  $\text{D}^5$  son 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o poli-sustituido con flúor, cloro, metilo, metoxi, acilo o  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ .

25 5. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que  $\text{Z}^1, \text{Z}^2, \text{Z}^3, \text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  son un enlace covalente sencillo o un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que está no sustituido, mono-sustituido o poli-sustituido con flúor, que tiene 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O}-, -\text{CO}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{NR}^2-\text{CO}-, -\text{CO}-\text{NR}^2-, -\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^2-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{O}-, -\text{CR}^2=\text{C}-\text{CO}-$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono.

30

35 6. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 5, en el que  $\text{Z}^1, \text{Z}^2, \text{Z}^3, \text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  son un enlace covalente sencillo o un resto alquileo de cadena lineal o ramificado, que tiene 1 a 4 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden ser sustituidos independientemente por  $-\text{O}-, -\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{CH}=\text{CH}-, -\text{C}\equiv\text{C}-, -\text{O}-\text{CO}-\text{O}-, -\text{CR}^2=\text{C}-\text{CO}-$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono.

35

7. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 6, en el que  $\text{Z}^1, \text{Z}^2, \text{Z}^3, \text{Z}^4$  y  $\text{Z}^5$  se seleccionan cada uno independientemente de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo,  $-\text{CO}-\text{O}-, -\text{O}-\text{CO}-, -\text{CH}_2-\text{O}-$  o  $-\text{O}-\text{CH}_2-$ .

40 8. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que E representa hidrógeno, metilo, acetilo, acrililo y metacrililo, especialmente hidrógeno, metilo y acetilo.

40

9. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que la suma de los números enteros  $m^1 + m^2$  es 0 ó 1.

10. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que la suma de los números enteros  $q^1 + q^2 + q^3 + q^4$  es 0, 1, 2.

45 11. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que V se selecciona de un grupo que consiste en  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ .

45

12. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que M es 1,4-fenileno, que está no sustituido, monosustituido con cloro o  $-\text{CH}_3$ , con la condición de que al menos uno de  $\text{Ar}^1, \text{Ar}^2, \text{Ar}^3$  o  $\text{Ar}^4$

sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido.

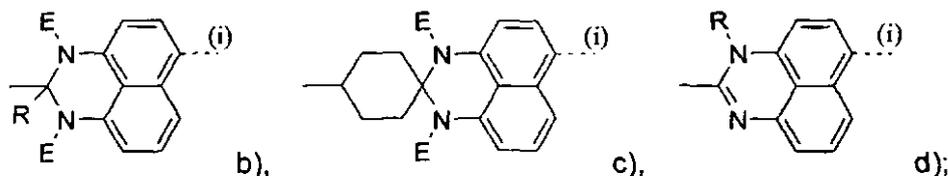
13. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 12, en el que M es 1,4-fenileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno.

5 14. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup>, independientemente entre sí, son 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o disustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno opcionalmente sustituido si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido.

10 15. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 14, en el que Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup>, independientemente entre sí, son 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup> o Ar<sup>4</sup> sea 1,4-naftileno no sustituido si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido.

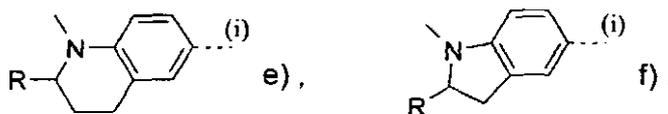
16. Un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, en el que

15 G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> independientemente entre sí, son 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o disustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, preferiblemente 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub>, o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmula b), c) y d), preferiblemente un grupo de fórmula b) y c), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R, E tienen el significado dado anteriormente



o

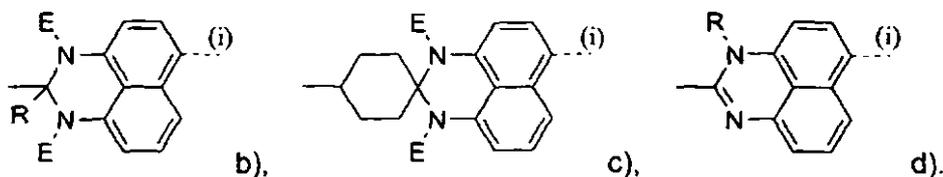
20 un grupo de fórmula e) y f), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificados que tienen 1 a 6 átomos de carbono



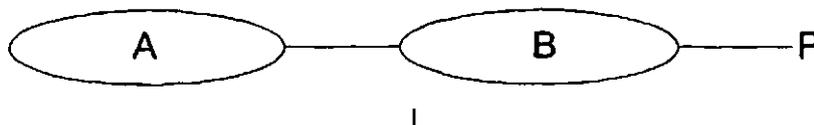
17. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 16, en el que

25 G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> independientemente entre sí, son 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que están no sustituidos, mono- o disustituidos con flúor, cloro, -OCH<sub>3</sub> o -CH<sub>3</sub>, preferiblemente 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub> o 1,4-naftileno no sustituido; o

30 un grupo de fórmula b), c) y d), preferiblemente un grupo de fórmula b) y c), que está no sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo, y R, E tienen el significado dado anteriormente

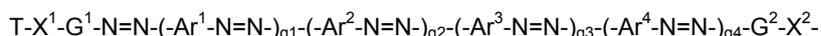


18. Un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula general I:



en la que

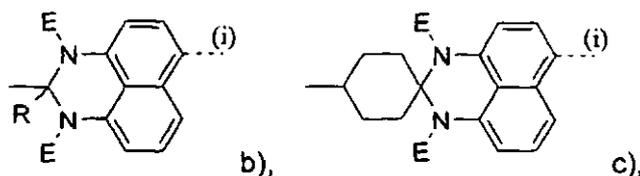
5 A es un resto dicroico de fórmula general IIIa,



IIIa

en la que

10  $G^1$  y  $G^2$  representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o  $-CH_3$ , o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmula b) o c)



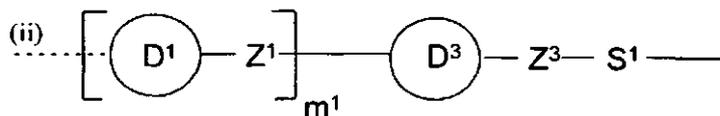
en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan el enlazamiento al grupo de unión a azo; y en el que

E representa independientemente hidrógeno, metilo y acetilo;

R representa independientemente hidrógeno, metilo, etilo, propilo e isopropilo;

15  $X^1$  y  $X^2$  representan, independientemente entre sí, un enlace covalente,  $CH_2-CH_2-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-CH_2-O-$ ,  $-O-CH_2-$ ,  $-NR-$  o  $-CH_2-NR-$ ,  $-NR-CH_2-$ ,  $-NR-CO-$  o  $-CO-NR-$ , en los que R tiene el significado dado anteriormente;

B representa un grupo de subestructura XXIII



XXIII

20 en el que la línea discontinua (ii) simboliza el enlazamiento a dicho resto dicroico;

y en el que

$Ar^1, Ar^2, Ar^3, Ar^4$  son, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o disustituido con cloro o  $-CH_3$ , o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que si  $G^1$  y  $G^2$  son 1,4-fenileno opcionalmente sustituido, al menos uno de  $Ar^1, Ar^2, Ar^3$  o  $Ar^4$  sea 1,4-naftileno no sustituido;

25  $q^1, q^2, q^3, q^4$  son independientemente 0 ó 1, con la condición de que la suma de los número enteros  $q^1 + q^2 + q^3 + q^4 = 0, 1, \text{ ó } 2$ ;

- P y P<sup>1</sup> representan, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, ciano, nitro o CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-O- y CH<sub>2</sub>=CY-, en los que Y es hidrógeno o metilo;
- D<sup>1</sup>, D<sup>3</sup>, D<sup>4</sup> y D<sup>5</sup> representan, independientemente entre sí, 1,4-fenileno, que está no sustituido, mono- o polisustituido con flúor, cloro, metilo, metoxi, acilo o -CO-O-CH<sub>3</sub>;
- 5 Z<sup>1</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup> y Z<sup>5</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O- o -O-CH<sub>2</sub>-;
- S<sup>1</sup> y S<sup>2</sup> representan, independientemente entre sí, un enlace sencillo, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, o dodecileno, y
- m<sup>1</sup>, m<sup>3</sup>, m<sup>4</sup> son, independientemente entre sí, 0 ó 1.
- 10 19. Un colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 18, en el que si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup>, independientemente entre sí, representan un grupo de fórmula b) o c), X<sup>1</sup> y X<sup>2</sup>, independientemente entre sí, representan un enlace covalente o CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.
20. Uso de un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquier reivindicación anterior, para la preparación de mezclas polimerizables mesogénicas.
- 15 21. Una mezcla polimerizable mesogénica que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula I según cualquier reivindicación anterior.
22. Una mezcla polimerizable mesogénica según la reivindicación 20, en la que el colorante azoico dicroico polimerizable está a una concentración de 0,01 a 50% en peso, más preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, lo más preferible de 0,01 a 10% en peso.
- 20 23. Una mezcla polimerizable mesogénica según la reivindicación 21 ó 22, que comprende además otro colorante dicroico o no dicroico.
24. Una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 23, que comprende además al menos un cristal líquido polimerizable (LCP).
- 25 25. Una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, que comprende además aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores.
26. Una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, que comprende al menos un colorante dicroico de fórmula I y al menos un compuesto de cristal líquido polimerizable, y opcionalmente aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores.
- 30 27. Una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 25, que comprende uno a cuatro colorantes dicroicos de fórmula I y al menos un compuesto de cristal líquido polimerizable que comprende dos grupos polimerizables, y opcionalmente aditivos tales como reticuladores, estabilizantes y fotoiniciadores.
28. Uso de una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, para la preparación de películas de polímero cristalino líquido dicroicas.
- 35 29. Una película de polímero cristalino líquido dicroica que comprende una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27.
30. Uso de una película de cristal líquido dicroica según la reivindicación 29, en la fabricación de dispositivos tales como polarizadores o filtros ópticos.
31. Procedimiento para preparar una película de polímero cristalino líquido dicroica que comprende una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, que comprende
- 40 (i) preparar una disolución de dicha mezcla,
- (ii) aplicar dicha disolución a un sustrato mediante técnicas de revestimiento diferentes,
- (iii) evaporar el disolvente para obtener una película, y

- (iv) polimerizar dicha película usando luz UV para dar dicha película de cristal líquido dicroica.
32. Procedimiento según la reivindicación 31, en el que las películas de cristal líquido dicroicas se revisten además con otras capas, tales como capas protectoras para la protección frente a oxígeno, irradiación UV o estrés mecánico.
- 5 33. Procedimiento según la reivindicaciones 31 ó 32, en el que los sustratos incluyen sustratos transparentes, tales como vidrio o plástico, que incluyen una capa de orientación.
34. Procedimiento según la reivindicación 33, en el que dicha capa de orientación incluye poliimida en forma de caucho, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables.
35. Procedimiento según la reivindicación 34, en el que dichas capas de orientación fotoorientables son Polímeros Linealmente Fotopolimerizables (LPP).
- 10 36. Sistemas de múltiples capas formados a partir de apilamientos de capas alternantes de LPP y LCP, en los que al menos una de las capas de LCP es una película de LCP dicroica según la reivindicación 29, y que están cubiertas opcionalmente por otras capas funcionales, tales como capas protectoras frente al oxígeno o la humedad, o capas para la protección frente a la radiación ultravioleta.
- 15 37. Procedimiento para preparar una película de polímero cristalino líquido dicroica que comprende una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, que comprende
- (i) preparar una disolución de dicha mezcla,
  - (ii) mezclar dicha disolución con un material fotoorientable,
  - (iii) evaporar el disolvente para obtener una película, y
  - (iv) polimerizar dicha película usando luz UV para dar dicha película de cristal líquido dicroica.
- 20 38. Uso de una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27, para la preparación de dispositivos electroópticos y ópticos, incluyendo dispositivos de seguridad.
39. Uso de una película de polímero cristalino líquido dicroica según la reivindicación 29, para la preparación de dispositivos electroópticos y ópticos, incluyendo dispositivos de seguridad.
- 25 40. Componente electroóptico u óptico o un dispositivo de seguridad que comprende una película de polímero cristalino líquido dicroica formada a partir de una mezcla polimerizable mesogénica según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27.
41. Capa de orientación que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
- 30 42. Capa de orientación según la reivindicación 41, que comprende además poliimida en forma de caucho, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables.
43. Uso de una capa de orientación según las reivindicaciones 41 ó 42, en la fabricación de componentes ópticos o electroópticos, tales como filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores o elementos de dispositivos de seguridad.