(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 389 600**

(51) Int. CI.:
C09K 19/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09734122 .6**
(96) Fecha de presentación: **22.04.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2279233**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2011**

(54) Título: **Compuestos orgánicos, películas orgánicas y procedimiento de fabricación de las mismas**

(30) Prioridad:
24.04.2008 US 47674
20.04.2009 US 426326

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2012

(73) Titular/es:
CRYSOPTIX K.K. (100.0%)
Level 27 Shiroyama Trust Tower 4-3-1
Toranomon Minato-ku
Tokyo 105-0001 , JP

(72) Inventor/es:
KASIANOVA, IRINA y
YURCHENKO, DARYA

(74) Agente/Representante:
LAZCANO GAINZA, Jesús

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

ÁMBITO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere en general al campo de la química orgánica y en particular a las películas orgánicas con propiedades retardantes de fase para pantallas. Más concretamente, la presente invención está relacionada con los compuestos orgánicos conjugados capaces de formar una macromolécula con forma de varilla y la fabricación de las películas ópticas basadas en estos compuestos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los cristales líquidos se utilizan ampliamente en pantallas ópticas electrónicas. En dichos sistemas de visualización, una célula de cristal líquido se sitúa normalmente entre un par de placas polarizantes cruzadas. Para las pantallas de cristal líquido (LCDs) transmisoras, la luz de la fuente de luz trasera se polariza mediante un primer polarizador y se transmite a través de una célula de cristal líquido, donde se ve afectado su estado de polarización según la orientación molecular del cristal líquido que puede controlarse mediante la aplicación de un voltaje a través de la célula. Entonces, la luz con un estado de polarización alterado se transmite a través de un segundo polarizador. Al emplear este esquema, la transmisión de la luz de la fuente de luz trasera puede controlarse y puede obtenerse la escala de grises. Generalmente, la energía requerida para proporcionar este control es mucho menor que la requerida para controlar la emisión de materiales luminiscentes utilizados en otros tipos de pantallas, tales como tubos de rayos catódicos (TRC). En consecuencia, la tecnología de cristal líquido se utiliza en numerosos dispositivos electrónicos de imágenes, incluyendo (pero no limitándose a) los relojes digitales, calculadoras, ordenadores portátiles y juegos electrónicos, para los cuales, el poco peso, el bajo consumo de energía y larga vida útil son importantes.

El contraste, la reproducción del color (rendimiento del color) y una gradación en la intensidad de la escala de grises estables son importantes características de calidad de las pantallas electrónicas que emplean la tecnología de cristal líquido. El factor principal que determina el contraste de una pantalla de cristal líquido (LCD) es la cantidad de luz transmitida por la pantalla que está en la oscuridad o en el estado de píxel "negro". Además, esta fuga de luz y, por lo tanto, el contraste de una pantalla LCD también dependen de la dirección desde la cual se visualiza la pantalla. La dirección de visualización se define como un conjunto del ángulo de visión polar θ y el ángulo de visión acimutal φ. El ángulo de visión polar θ se mide desde la dirección de normal de la pantalla y el ángulo de visión azimutal φ se mide en el plano de la pantalla respecto de una adecuada dirección de referencia. Normalmente, el contraste óptimo se observa sólo dentro de una gama del ángulo de visión estrecho centrada alrededor de la normal a la pantalla y cae rápidamente a medida que el ángulo de visión polar θ incrementa. Varias propiedades de visualización de imágenes, tales como la relación de contraste, reproducción de color y brillo de la imagen son las funciones de los ángulos θ y φ. En las pantallas en color, el problema de las fugas no sólo disminuye el contraste, sino que también ocasiona cambios de color o de tono con la consiguiente degradación de reproducción del color.

Las LCDs están sustituyendo a los tubos de rayos catódicos como los monitores de televisión (TV), juegos, ordenadores (como, por ejemplo, los ordenadores portátiles o de sobremesa), unidades centrales de control y dispositivos diversos, por ejemplo, máquinas para juegos de azar, pantallas electro-ópticas, (por ejemplo, pantallas de relojes, calculadoras de bolsillo, juegos electrónicos de bolsillo), y los bancos de datos portátiles (tales como asistentes personales digitales o de teléfonos móviles). También se espera que el número de monitores de televisión de LCD con un tamaño de pantalla más grande aumente considerablemente en un futuro próximo. Sin embargo, a menos que se resuelvan los problemas relacionados con el efecto del ángulo de visión en la coloración, degradación del contraste, y la inversión del brillo, la sustitución de los TRCs tradicionales por las LCD será limitada.

Por ello, el progreso tecnológico plantea la tarea de desarrollar elementos ópticos basados en nuevos materiales con propiedades deseadas controlables. En concreto, el elemento óptico necesario en los sistemas de visualización moderna son películas ópticamente anisotrópicas optimizadas para utilizarlas en un módulo de pantalla particular.

En la técnica anterior se conocen materiales poliméricos que están concebidos para utilizarlos en la producción de películas ópticamente anisotrópicas. Las películas ópticas que tienen como base estos polímeros adquieren una anisotropía óptica a través de la extensión uniaxial y la coloración con tintes orgánicos o yodo. El alcohol de polivinilo (PVA) se encuentra entre los polímeros utilizados más comúnmente para este propósito. Sin embargo, una baja estabilidad térmica de las películas ópticas con base de PVA limita sus aplicaciones. Las películas ópticas con base de PVA se describen más detalladamente en *Liquid Crystals - Applications and Uses*, [Usos y aplicaciones de cristales líquidos], B. Bahadur (ed.), World Scientific, Singapore-New York (1990), Vol. 1, página 101.

Los polielectrolitos sintéticos de varilla rígida se utilizan como objetos del modelo estructuralmente cerca de polímeros de varillas rígidas naturales como el ácido desoxirribonucleico (ADN), proteínas, polisacáridos, que son muy capaces de formar estructuras bien ordenadas por medio de auto-ensamblaje espontáneo, lo cual es fundamental para invocar sus funciones biológicas.

Como resulta difícil extraer los polielectrolitos de varilla rígida naturales sin desnaturalización, puede estudiarse análogos sintéticos para investigar algunos aspectos de las propiedades de autoensamblaje en soluciones acuosas. La organización de la mesofase inducida por cizallamiento de los polielectrolitos sintéticos en la solución acuosa se describió en Takafumi Funaki, Tatsuo Kaneko et al. in *Langmuir,* **2004,** vol. 20, páginas 6518-6520. Un polímero soluble en agua con una estructura elemental de varilla completamente rígida (poli(2,2'-disulfonilbencidina tereftalamida) (PBDT), se preparó mediante una reacción interfacial de policondensación según el procedimiento conocido en la técnica anterior. La medición de CEM mostró que el peso molecular promedio en número, *M*n, el peso molecular promedio, *Mw*, y la polidispersidad (*M*w/*M*n) eran 44 000, 63 500, y 1,4, respectivamente. Dado que una solución acuosa concentrada de PBDT (superior al 5 w%) era traslúcida, los autores de este documento realizaron una observación microscópica óptica de esta solución bajo un polarizador cruzado a temperatura ambiente. Se demostró la fuerte birrefringencia de la fase nemática. Estos resultados se observaron en el tramo de concentración de 2,8-5,0 wt %. El estudio sobre la difracción de rayos X con un ángulo amplio indicó que el PBDT bajo este estado nemático mostró un espaciado entre cadenas, *d,* de 0,30- 0,34 nm *(2θ* = 28,0 ± 2,0°; θ es el ángulo de difracción), que es constante sin tener en cuenta la concentración (2,8-5,0 wt %). El valor *d* es más corto que el de los polímeros nemáticos ordinarios (0,41-0,45 nm), lo que sugiere que las varillas PBDT tienen una fuerte interacción entre cadenas en el estado nemático para formar la estructura similar al haz a pesar de la repulsión electrostática de los de aniones sulfonatos.

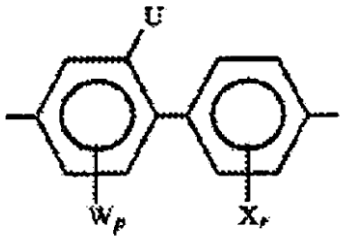
Los polímeros de varilla rígida solubles en agua se describen en N. Sarkar and D. Kershner en *Journal of Applied Polymer Science,* Vol. 62, páginas 393-408 (1996). Los autores de este documento señalaron que estos polímeros se emplean para múltiples aplicaciones, como para la óptima recuperación del petróleo. Para estas aplicaciones, es esencial tener un polímero extremadamente soluble al agua y estable al cizallamiento que pueda transmitir alta viscosidad a una concentración muy baja por motivos económicos. Se sabe que los polímeros de varilla rígida pueden emitir una alta viscosidad a un peso molecular bajo comparado con los polímeros de cadena flexible utilizados tradicionalmente como las poliacrilamidas hidrolizadas. Los polímeros con conformaciones helicoidales o de doble cadena pueden considerarse de varilla realmente rígida en la solución. Las nuevas poliamidas, poliureas y poliimidas sulfonatadas aromáticas solubles en agua se prepararon a través una polimeración de solución o interfacial de diaminas aromáticas sulfonatadas con dianhídridos aromáticos, cloruros diácidos o fosgeno. Algunos de estos polímeros tenían un peso molecular suficientemente alto *(<200,000),* una viscosidad intrínseca extremadamente elevada (~ 65 dL/g), y aparecieron para transformarse en un muelle helicoidal en una solución de sal. Estos polímeros se han evaluado en aplicaciones como el espesante de soluciones acuosas, floculación y estabilización de dispersión de materiales de partículas y separación de membranas utilizando películas coladas.

La síntesis y las propiedades de solución de algunos polímeros de cadena rígida y solubles en agua (poli[N,N'-(sulfo-fenileno) ftalamidas y poli[N,N'-(sulfo-p-fenileno) piromellitimida]) los describe E. J. Vandenberg et al en *Journal of Polymer Science*: Parte A: Polymer Chemistry, Vol. 27, páginas 3745-3757 (1989). Poli[N,N'-(sulfo-fenileno) ftalamidas y poli[*N,*N'-(sulfo-p-fenileno) piromellitimida donde se prepararon en la forma soluble en agua y resultaron tener propiedades de solución únicas, similares en algunos aspectos a la xantana. El polímero más estudiado, poli[*N,* N'-(sulfo-p-fenil-eno)tereftalamida] (PPT-S), se produce como la sal de dimetilacetamida (DMAC) mediante la polimerización de la solución del ácido bencenosulfónico-2,5 diamina con cloruro de tereftaloilo en DMAC que contiene LiCl. El polímero aislado exige el calentamiento en agua para disolverse; las soluciones enfriadas resultantes son viscosas o geles a concentraciones tan bajas como del 0,4%. Son altamente birrefringentes, muestran propiedades de dicroísmo circular y son sensibles a la viscosidad a la sal. Las soluciones de este polímero mezcladas con las de guar o la celulosa de hidroxietil dan una viscosa mejorada de forma significativa. El polímero es un peso molecular relativamente bajo, ca. 5000 estimado de los datos de la viscosidad. Se prepararon algunos análogos meta y para isoméricos de PPT-S; estos polímeros tienen propiedades similares salvo que son más solubles en agua y se exigen concentraciones de agua más elevadas para obtener una viscosidad significativa. De manera similar se preparó poli[*N,*N'-(sulfo-p-fenileno) piromellitimida] (PIM-S) a partir del ácido diaminobencenesulfónico-2,5 y el dianhídrido piromellítico. Sus propiedades de solución acuosa son similares a las de PPT-S. Parece que estos polímeros de peso molecular relativamente bajo de cadena rígida se asocian en el agua para formar una red que resulta en soluciones viscosas a bajas concentraciones.

El efecto del contenido de fenileno en propiedades de solubilidad, ópticas y espectrales se describe en H. G. Rogers, R. A. Caudiana en *Journal of Polymer Science*: Polymer Chemistry Edition, vol. 23, pp. 2669 - 2678 (1985) y en la Patente US Número 4521588. En estas publicaciones, un dispositivo óptico incluye un polímero altamente birrefringente transparente y orientado molecularmente. Dicho polímero altamente birrefringente comprende unidades moleculares de repetición que muestran una densidad de electrones sustancialmente alta cilíndricamente distribuidos entre los largos ejes del polímero y sus unidades de repetición. El polímero altamente birrefringente es sustancial y ópticamente uniaxial que sólo muestra dos índices de refracción. El polímero altamente birrefringente molecularmente orientado incluye unidades recurrentes de la fórmula:

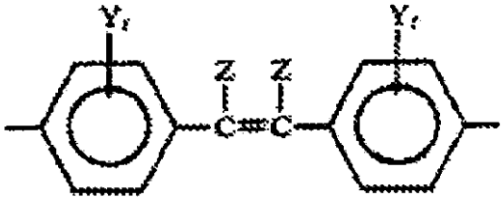
En donde R y R^1 son cada uno hidrógeno, alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo y A es un radical divalente seleccionado del grupo formado por

(1) un radical



donde U es un sustituyente distinto al hidrógeno, cada W es hidrógeno o un sustituyente distinto al hidrógeno, p es un entero de 1 a 3, cada X es un hidrógeno o un sustituyente distinto al hidrógeno y r es un entero de 1 a 4, dicha U, Wp y sustitución de Xr es suficiente para proporcionar el radical con una configuración molecular no coplanar; y

(2) un radical



Donde cada Y y Z es hidrógeno u otro sustituyente distinto al hidrógeno y cada t es un entero de 1 a 4, con la condición de que donde cada Z sea hidrógeno al menos una Y sustituyente sea un sustituyente diferente al hidrógeno posicionado en el núcleo orto correspondiente respecto de

La fracción del radical, Z y la sustitución de Yt son suficientes para proporcionar el radical con una configuración molecular no coplanar.

Mientras el monómero o monómeros a ser polimerizados pueden disolverse en una amida adecuada o solvente de urea y pueden reaccionar con formación del material polimérico deseado, una secuencia de reacción preferente donde se utiliza una mezcla de monómeros copolimerizables implica la preparación de una solución de un primer monómero en la amida o el solvente de urea y la adición ahí de un segundo u otro monómero o una solución del mismo en un solvente orgánico idóneo, como el tetrahidrofurano. El enfriamiento externo de la mezcla de reacción resultante proporciona el material de poliamida deseado en un peso molecular elevado y reduce la producción de reacciones colaterales o productos derivados no deseados.

Los materiales de poliamida preparados tal y como se describe pueden recuperarse combinando la mezcla de reacción de la polimerización con un no solvente para el polímero y separando el polímero, como por filtración. Esto puede conseguirse eficazmente mezclando la mezcla de polimerización con agua y filtrando el material de poliamida

sólido. La poliamida puede lavarse con un solvente orgánico como acetona o éter y secarse, por ejemplo, en un horno de vacío.

Los materiales poliméricos utilizados en los dispositivos según estas referencias pueden formarse o perfilarse en varias películas, hojas, recubrimientos, capas, fibrilas, fibras o similares. Por ejemplo, una solución de una poliamida sustituida como se describe anteriormente, en un material solvente como N,N-dimetilacetamida, que contenga opcionalmente un agente solubilizante con cloruro de litio, puede colarse rápidamente en un material de apoyo adecuado para la formación de una película o capa polimérica del material de poliamida. La película polimérica puede utilizarse para la producción de una película polimérica birrefringente o material laminado puede utilizarse en un dispositivo óptico de la invención. Por tanto, una película polimérica o un material laminado pueden estar sometidos a estiramiento de manera que se introduzca una orientación molecular y se proporcione un material de película con un carácter altamente birrefringente.

Los métodos conocidos de conformado o formación pueden utilizarse para la orientación de materiales poliméricos según estas referencias. Preferentemente, esto se conseguirá por medio de un estiramiento unidireccional de una película polimérica mediante extrusión del polímero en una hoja, capa o cualquier otra forma estirada o por los efectos combinados de la extrusión y estiramiento. En su estado orientado, los polímeros utilizados aquí muestran de forma inusual una elevada birrefringencia.

Las amplias investigaciones con el objetivo de desarrollar nuevos métodos de fabricar películas basadas en colorantes a través de la variación de las condiciones de deposición de películas se han descrito en las Patentes US números 5,739,296 y 6,174,394 y en la aplicación de patente publicada EP 961138. Resulta interesante también el desarrollo de nuevas composiciones de cristales líquidos liotrópicos que utilizan modificantes, estabilizantes, surfactantes y/u otros aditivos en las composiciones conocidas, que mejoran las características de las películas LC.

Existe una demanda creciente de películas anisotrópicas con la selectividad mejorada en varios tramos de longitud de onda. Las películas con diferentes máximos de absorción óptica sobre un amplio intervalo espectral que abarcan desde las regiones infrarrojas (IR) a las ultravioletas (UV) se exigen para una variedad de aplicaciones tecnológicas. Por ello, reciente atención investigadora se ha dirigido a materiales utilizados en la fabricación de películas birrefringentes isotrópicas y/o anisotrópicas, polarizantes, retardadoras o compensadoras (en lo sucesivo denominados en conjunto materiales ópticos o películas) para LCD y aplicaciones de telecomunicaciones, como (pero no limitados a) los descritos en P. Yeh, Optical Waves in Layered Media, New York, John Wiley &Sons (1998) y P. Yeh, y C. Gu, Optics of Liquid Crystal Displays, New York, John Wiley &Sons, (1999).

Se ha descubierto que las películas birrefringentes ultrafinas pueden fabricarse utilizando los métodos conocidos y las tecnologías para producir capas de retardo ópticamente anisotrópicas compuestas por sistemas LLC de colorantes orgánicos. En concreto, la fabricación de finas capas cristalinas ópticamente anisotrópicas con base de disulfoácidos de mezclas cis- y trans-isoméricas de di bencimiadozoles de ácido naftalenotetracarboxílico ha sido descrito por P. Lazarev and M. Paukshto, *Thin Crystal Film Retarders* (en: Proceeding of the International Display Workshops, Materials and Components, Kobe, Japón, 29 de noviembre-1 de diciembre (2000), páginas 1159-1160).

Esta tecnología hace posible controlar la dirección del eje cristalográfico de una película óptica durante la aplicación y cristalización de moléculas LC sobre un sustrato (por ejemplo en una placa de cristal). Las películas obtenidas tienen composiciones uniformes y una elevada ordenación molecular y/o de cristal, que hace que sean materiales ópticos útiles, en concreto, para los polarizadores y películas birrefringentes o retardantes (compensadores).

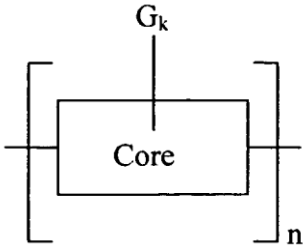
Con relación a esto, Passrnann M et al: *"Nematic ionomers as materials for the build-up of multilayers"* [Ionómeros nemáticos como materiales para la construcción de multicapas] de Macromolecular Chemistry and Physics, Wiley-Vch Verlag, Weinheim, DE, vol. 199, no. 2, 1 Febrero 1998 (1998-02-01), páginas 179-189 se refiere a una ruta sintética para poliésteres semiflexibles que muestran fases vítrea, nemáticas, isotrópicas y también su funcionalización con grupos iónicos.

La WO 01/81991 se refiere a una pantalla de cristal líquido que incluye polarizadores de tipo O y tipo E.

La patente US 5578243 se refiere a una película polimérica de cristal líquido como un elemento óptico altamente funcional.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

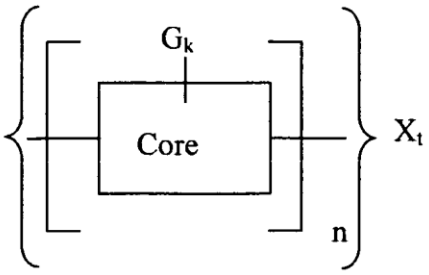
La presente invención proporciona un compuesto orgánico de la fórmula estructural general I:



, (I)

donde *Core* (Núcleo) es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, en donde las unidades orgánicas conjugadas son las mismas o en donde al menos una unidad orgánica conjugada es diferente de las otras; *n* es un número de las unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, y pertenece a la gama de 10 a 100000; G_k es un conjunto de grupos laterales, ionógenos y *k* es un número de grupos laterales en el conjunto G_k y es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, o 8; en donde al menos algunas unidades *Core* incluyen grupos laterales ionógenos para proporcionar solubilidad del compuesto orgánico o sus sales y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla; en donde el número n proporciona una anisotropía que promueve el autoensamblaje de las macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o sus sales, formando un cristal líquido liotrópico; y en donde la solución es capaz de formar una capa sólida de retardo óptico del tipo A positivo sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una película óptica que comprende un sustrato con superficies delanteras y traseras y al menos una capa sólida de retardo óptico en la superficie delantera del sustrato, en donde la capa sólida de retardo óptico incluye al menos un compuesto orgánico de la fórmula estructural general II

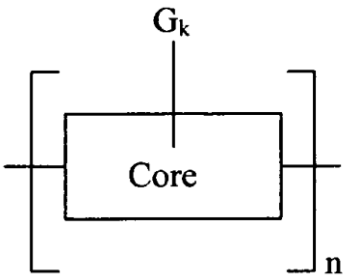


, (II)

donde *Core* es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, *n* es un número de unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, G_k es un conjunto de grupos laterales ionógenos, *k* es un número de grupos laterales en el conjunto G_k, *X* es un contraión seleccionado de una lista que incluye H^+, $NH_{(3-m)}R_m^+$ (donde R es alquilo, m es 1, 2 o 3) Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+},Yb^{J+}, Gd^{j+}, Zr^{4+} y cualquier combinación derivada de los mismos, / es el número de contraiones; en donde los grupos laterales y el número m proporcionan la solubilidad del compuesto orgánico y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla, el número n proporciona una anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de las macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o sus sales, formando un cristal líquido liotrópico; donde la capa sólida de retardo óptico es una capa uniaxial positiva de tipo A y es sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de producir una película óptica, que incluye los pasos de

a) preparación de una solución de cristal líquido liotrópico nemático de un compuesto orgánico de la fórmula estructural general I o una sal derivada



, (I)

Donde *Core* (Núcleo) es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, *n* es un número de unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, G_k es un conjunto de grupos laterales ionógenos y *k* es un número de los grupos laterales en el conjunto *Gk;* en donde los grupos laterales y el número *k* proporcionan una solubilidad del compuesto orgánico y sus sales y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla y el número n proporciona anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o su sal, formando un cristal líquido liotrópico;

b) aplicación de una capa líquida de la solución a un sustrato,

en donde la capa líquida es sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible;

c) aplicación de una acción de alineación externa en dicha capa líquida; y

d) secado para formar una capa sólida de retardo óptico.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 muestra la viscosidad reducida e inherente medida como una función de la concentración de polímeros en una solución acuosa;

La Figura 2 muestra una imagen microscópica polarizante de la textura de la solución de cristal líquido liotrópico de poli(2,2'-disulfonil-4,4,-bencidina tereftalamida) sintetizado en la forma de Cs (la concentración es igual a 5,6wt%);

La Figura 3 muestra una imagen microscópica polarizante de la película óptica que incluye una capa sólida de retardo óptico producida con un método de recubrimiento con varilla Mayer y que incluye poli(2,2'-disulfonil-4,4'-bencidina tereftalamida);

La Figura 4 muestra los espectros de índices refractores de la capa orgánica de retardo de poli(2,2'-disulfonil-4,4'- bencidina tereftalamida) (solución al 6,0%) en un sustrato de cristal;

La Figura 5 muestra una imagen microscópica polarizante de la textura de la solución del cristal líquido liotrópico del copolímero de poli(2,2'-disulfonil-4,4'-bencidina tereftalamida) y poli[imino(2-sulfo-1,4-fenileno)iminocarbonil-1,4-fenilenocarbonil] sintetizado en la corma de Cs (la concentración es aproximadamente del 4 wt%);

La Figura 6 muestra una imagen microscópica de una película óptica que incluye una a capa sólida de retardo óptico con un copolímero de poli(2,2'-disulfonil-4,4'- bencidina tereftalamida) y poli[imino(2-sulfo-1,4-fenileno)iminocarbonil-1,4-fenilenocarbonil];

La Figura 7 muestra de forma esquemática la sección transversal de una película óptica sobre un sustrato, que incluye además capas adhesivas y de protección;

La Figura 8 muestra de forma esquemática la sección transversal de una película óptica cristalina con una capa reflectora adicional; y

La Figura 9 muestra de forma esquemática la sección transversal de una película óptica con un reflector especular o difuso como el sustrato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Una vez realizada la descripción general de la presente invención, puede obtenerse una comprensión adicional por referencia a realizaciones preferentes específicas, las cuales se aportan el presente documento sólo para fines de ilustración y no están concebidas para limitar el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

Más abajo se enumeran las definiciones de varios términos utilizados en la descripción y reivindicaciones de la presente intención.

El término "gama espectral visible" se refiere a una gama espectral con el límite inferior aproximadamente igual a 400 nm, y el límite superior aproximadamente igual a 750 nm.

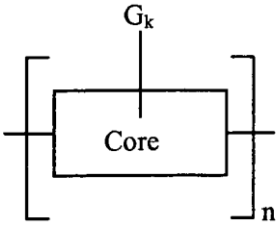
El término "capa de retardo" se refiere a una capa ópticamente anisotrópica que se caracteriza por tres índices principales de refracción (n_x, n_y y n_z), en donde dos direcciones principales para los índices de refracción n_x y n_y pertenecen al plano xy coincidiendo con un plano de la capa de retardo y una dirección principal para el índice de refracción (n_z) coincide con la línea normal de la capa de retardo y en donde al menos dos índices de refracción son diferentes.

El término "capa de retardo ópticamente anisotrópica de tipo A positivo" se refiere a una capa óptica uniaxial cuyos índices de refracción n_x, n_y, y n_z obedecen a la siguiente condición en la gama espectral visible: $n_z = n_y < n_x$.

Las definiciones mencionadas anteriormente son invariantes a la rotación del sistema de coordinadas (del marco del laboratorio) alrededor del eje z vertical para todos los tipos de capas anisotrópicas.

Tal y como aquí se emplea, una "superficie delantera" de un sustrato se refiera a una superficie frente al espectador. Una "superficie trasera" se refiere a la superficie opuesta de la superficie delantera.

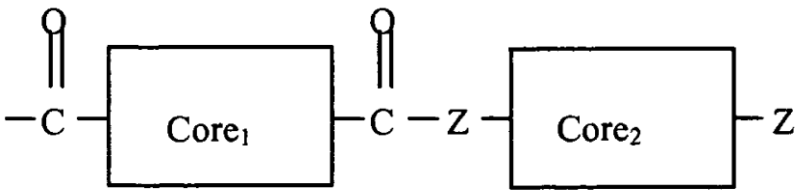
En algunas realizaciones, se proporciona un compuesto orgánico de la fórmula estructural I:



, (I)

En donde *Core* (Núcleo) es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, *n* es un número de unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, G_K es un conjunto de grupos laterales ionógenos y *k* es una número de grupos laterales en el conjunto G_k. El conjunto de grupos laterales ionógenos proporciona solubilidad del compuesto orgánico o sus sales y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla. El número n proporciona una anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o sus sales, formando un cristal líquido liotrópico; La solución es capaz de formar una capa sólida de retardo de tipo A positivo sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

En una realización del compuesto orgánico divulgado, el número *k* es igual a 0, 1, *2,* 3, 4, 5, 6, 7, o 8 y el número *n* pertenece a la gama de 10 a 100000. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, bajo la velocidad incrementada de cizallamiento la viscosidad de la solución se reduce a un valor en la gama de 10 a 200 mPa·s. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal polimérica, en donde las unidades orgánicas conjugadas son las mismas. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal copolimérica, en donde al menos una unidad orgánica conjugada es diferente a las otras. En una realización del compuesto orgánico divulgado, el número *k* es superior a 1 y los grupos laterales ionógenos son los mismos. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, el número *k* es superior a 1 y al menos uno de esos grupos laterales es diferente a los otros. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, al menos una unidad orgánica conjugada *(Core)* de la macromolécula con forma de varilla tiene la fórmula estructura general III:

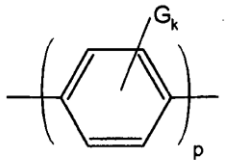
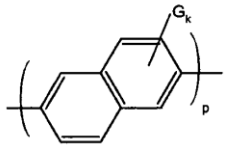


, (III)

En donde $Core_1$ y $Core_2$ son componentes orgánicos conjugados, Z se selecciona de la lista que incluye -O- y -NR-, donde R es un sustituyente seleccionado de la lista que incluye hidrógeno, alquilos(C_1-C_4) lineales y ramificados,

fenilo y fenilo sustituido, en donde los sustituyentes sobre el fenilo incluyen alquilos(C_1-C_4) lineales y ramificados. En una realización del compuesto orgánico divulgado, los componentes orgánicos conjugados *Core*$_1$ y *Core*$_2$ incluyen grupos ionógenos G independientemente seleccionados de las estructuras que tienen la fórmula general 1 a 2 dadas en la Tabla 1 y pueden ser iguales o diferentes.

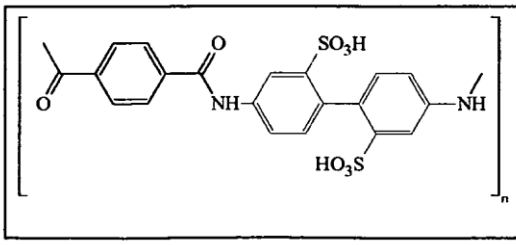
Tabla 1. Ejemplos de las fórmulas estructurales del Core1 y Core2 según la presente invención.

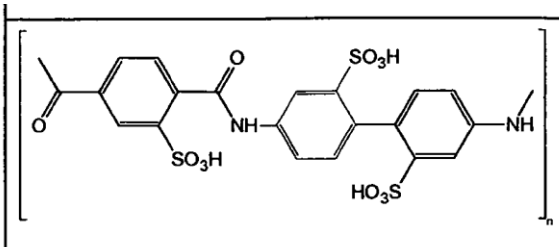
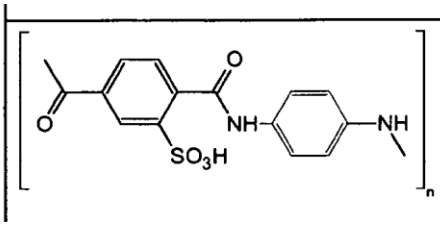
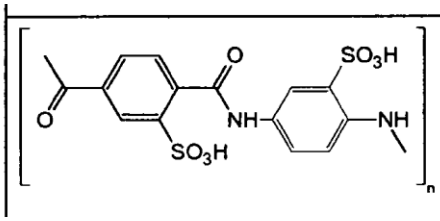
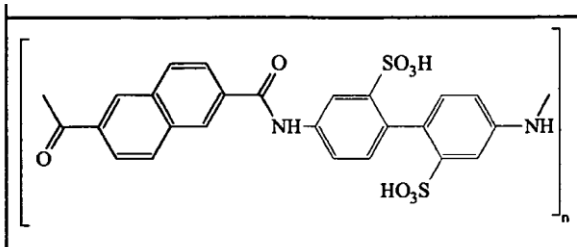
	(1)
	(2)

Los grupos laterales ionógenos G se seleccionan de la lista que incluye -COOH, -SO_3H, y -H_2PO_3, k es igual a 0, 1 o 2, p es igual a 1, 2 o 3.

En otra realización de la presente invención, el compuesto orgánico divulgado incluye un compuesto orgánico que se selecciona de las estructuras 3-7 mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Ejemplo de las fórmulas estructurales de los compuestos orgánicos según la presente invención.

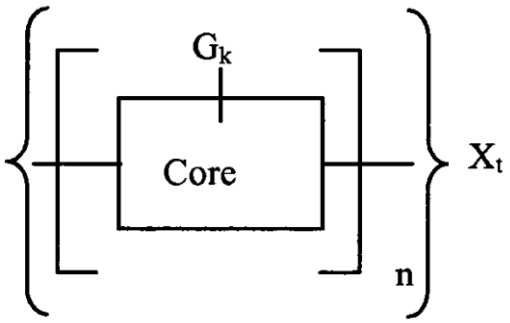
	(3)

poli(2,2'-disulfonil-4,4'- bencidina tereftalamida)	
	(4)
poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina sulfotereftalamida)	
	(5)
poli(para-fenileno sulfotereftalamida)	
	(6)
poli(2-sulfo-1,4-fenileno sulfotereftalamida)	
	(7)
poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina naftaleno-2,6-dicarboxamida)	

En otra realización de la presente invención, el compuesto orgánico divulgado incluye además grupos laterales adicionales seleccionados independientemente de la lista que incluye alquilo(C_1-C_{20}), alquenilo(C_2-C_{20}) y alquinilo(C_2-C_{20}) lineales y ramificados. En otra realización del compuesto orgánico divulgado, al menos uno de los grupos laterales adicionales se conecta con el *Core* a través de un grupo puente A. En esta realización del compuesto orgánico divulgado, el grupo puente A se selecciona de la lista que incluye -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)-NH-, -(SO_2)NH-, -O-, -CH_2O-, -NH-, >N- y cualquier combinación derivada.

En aún otra realización del compuesto orgánico divulgado, la sal se selecciona de la lista que incluye sales de metales alcalinos y sal de amonio.

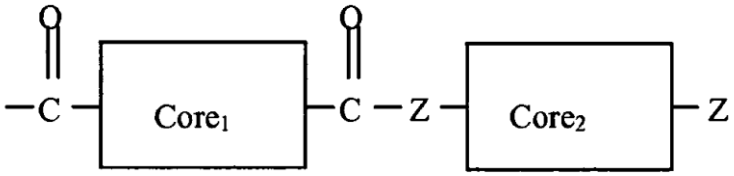
En algunas realizaciones, se proporciona una película óptica. La película óptica incluye un sustrato que tiene superficies delantera y trasera. Al menos una capa sólida de retardo óptico se proporciona en la superficie delantera del sustrato. La capa sólida de retardo incluye al menos un compuesto orgánico de la fórmula estructural general II:



, (II)

donde *Core* es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de una varilla, *n* es un número de las unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, G_k es un conjunto de grupos laterales ionógenos, *k* es un número de grupos laterales en el conjunto G_k , *X* es un contraión seleccionado de la lista que incluye H^+, $NH_{(3-m)}R_m^+$ (donde R es alquilo, m es 1, 2 o 3) Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+}, Zr^{4+} y cualquier combinación de los mismos, *t* es el número de contraiones. Los grupos laterales y el número *k* proporcionan solubilidad del compuesto orgánico y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla. El número *n* proporciona una anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o sus sales, formando un cristal líquido liotrópico; La capa sólida de retardo óptico es una capa uniaxial positiva de tipo A y es sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

En una realización de la película óptica divulgada, el número *k* es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, o 8 y el número *n* pertenece a la gama de 10 a 100000. En otra realización de la película óptica divulgada, bajo la velocidad de cizallamiento incrementada la viscosidad de la solución se reduce hasta un valor en la gama de 10 a 200 mPa·s. En otra realización de la película óptica divulgada, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal polimérica, en donde las unidades orgánicas conjugadas son las mismas. En otra realización de la película óptica divulgada, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal copolimérica, en donde al menos una unidad orgánica conjugada es diferente a las otras. En una realización de la película óptica divulgada, el número *k* es superior a 1, y los grupos laterales ionógenos son los mismos. En otra realización de la película óptica divulgada, el número *k* es superior a 1, y al menos un grupo lateral ionógeno es distinto a los otros. En aún otra realización de la película óptica divulgada, al menos una unidad orgánica conjugada (*Core*) de la macromolécula con forma de varilla tiene la fórmula estructural general III:



, (III)

En donde $Core_1$ y $Core_2$ son componentes orgánicos conjugados, Z se selecciona de la lista que incluye -O- y -NR-, en donde R es un sustituyente seleccionado de la lista que incluye hidrógeno, alquilos (C_1-C_4) lineales y ramificados, fenilo y fenilo sustituido, en donde los sustituyentes sobre el fenilo incluyen alquilos (C_1-C_4) lineales y ramificados. En otra realización de la película óptica divulgada, los componentes orgánicos conjugados $Core_1$ y $Core_2$ incluyen grupos ionógenos G independientemente seleccionados de las estructuras que tienen la fórmula general de 1 a 2 mostradas en la Tabla 1 y pueden ser iguales o diferentes.

Los grupos laterales G ionógenos se seleccionan de la lista que incluye -COOH, $-SO_3H$, y $-H_2PO_3$, k es igual a 0, 1 o 2, p es igual a 1, 2 o 3. En otra realización de la presente invención, la película óptica divulgada incluye un compuesto orgánico que se selecciona de las estructuras 3-7 mostradas en la Tabla 2. En otra realización más de la película óptica divulgada, el compuesto orgánico incluye además grupos laterales adicionales independientemente seleccionados de la lista que incluye alquilos(C_1-C_{20}), alquenilos(C_2-C_{20}) y alquinilos (C_2-C_{20})lineales y ramificados. En esta realización de la película orgánica divulgada, al menos uno de los grupos laterales adicionales se conecta con el *Core* a través de un grupo puente *A*. El grupo puente *A* puede seleccionarse de la lista que incluye -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)-NH-, $-(SO_2)NH-$, -O-, $-CH_2O-$, -NH-, >N- y cualquier combinación derivada. En otra realización de la película óptica divulgada, la sal se selecciona de la lista que incluye sales de metales alcalinos y sal de amonio. En una realización de la presente invención, la película óptica divulgada comprende además compuestos inorgánicos que se seleccionan de la lista que incluye hidróxidos y sales de metales alcalinos. En otra realización de la película óptica divulgada, la capa de retardo sólida es por lo general una capa uniaxial de retardo que posee dos índices de refracción (n_x y n_y) que corresponden a dos direcciones mutuamente perpendiculares en el plano de la superficie delantera del sustrato y un

índice de refracción *(n_z)* en la dirección normal a la superficie delantera del sustrato y en donde los índices de refracción obedecen a la siguiente condición: $n_z = n_y < n_x$, en donde ***x*** es la dirección del recubrimiento.

El sustrato es preferentemente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible. El sustrato puede incluir un polímero, por ejemplo PET (politereftalato de etileno). En realizaciones alternativas de la película óptica divulgada, el sustrato incluye un cristal. En una realización de la película óptica divulgada, el coeficiente de transmisión del sustrato no supera el 2% en ninguna longitud de onda en la gama espectral visible de UV. En otra realización de la película óptica, el coeficiente de transmisión del sustrato en la gama espectral visible no es superior al 90%.

En aún otra realización posible de la película óptica divulgada, la superficie trasera del sustrato se cubre con un recubrimiento adicional antirreflectante o antideslumbramiento. En otra realización de la invención divulgada, la superficie trasera del sustrato contiene, además, una capa reflectante.

La invención divulgada también proporciona una película óptica que incluye además una capa adicional adhesiva ópticamente transparente situada en la capa reflectante. Los adhesivos acrílicos ópticamente transparentes pueden utilizarse como material adhesivo.

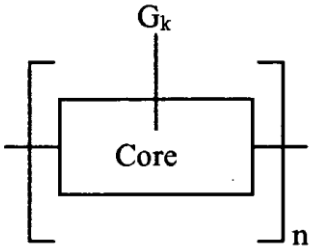
En otra realización de la invención, la película óptica incluye además una capa adicional adhesiva transparente situada en la parte superior de la película óptica. Los coeficientes de transmisión de la capa adhesiva no superan el 2% en ninguna longitud de onda en la gama de 100-400. La capa adhesiva podría ser isotrópica o anisotrópica.

En una realización de la invención divulgada, la película óptica incluye además un recubrimiento protector formado sobre la capa adhesiva transparente.

En algunas realizaciones de la película óptica, el sustrato es un reflector especular o de difusión. En otra realización de la película óptica, el sustrato es un polarizador reflector. En otra realización más, la película óptica incluye además una capa de planarización depositada en la superficie delantera del sustrato. En otra realización de la invención, la película óptica incluye además una capa adicional adhesiva transparente situada en la parte superior de la película orgánica. En otra realización posible de la invención, la película óptica incluye además una capa adicional adhesiva transparente situada en la parte superior de la película óptica. En una realización de la invención divulgada, la película óptica incluye además un recubrimiento protector formado sobre la capa adhesiva transparente.

En las realizaciones de la película óptica divulgada en donde la capa adhesiva está presente, el coeficiente de transmisión de la capa adhesiva no supera el 2% en ninguna longitud de onda en la gama espectral de UV. En otra realización de la película óptica divulgada, el coeficiente de transmisión de la capa adhesiva en la gama espectral visible no es inferior al 90%. En un aspecto, se proporciona un método de producir una película óptica. El método incluye los siguientes pasos:

a) preparación una solución de cristal líquido liotrópico nemático de un compuesto orgánico de la fórmula estructural general I o una sal derivada



, (I)

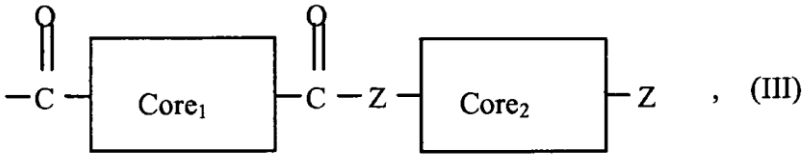
Donde *Core* es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, *n* es un número de unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla, G_k es un conjunto de grupos laterales ionógenos y *k* es un número de los grupos laterales en el conjunto *Gk,* en donde los grupos laterales y el número *k* proporcionan una solubilidad del compuesto orgánico y sus sales y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla y el número n proporciona anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o su sal, formando un cristal líquido liotrópico;

b) Aplicación de una capa líquida de la solución en un sustrato, en donde la capa líquida es sustancialmente transparente a la radiación electromágnética en la gama espectral visible;

c) Aplicación de una acción de alineación externa en la capa líquida; y

d) Secado para formar una capa sólida de retardo.

En una realización del método divulgado, el número *k* es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, o 8 y el número *n* pertenecen a la gama de 10 a 100000. En otra realización del método divulgado, bajo la velocidad de cizallamiento incrementada la viscosidad de la solución se reduce hasta un valor en la gama de 10 a 200 mPa·s. En otra realización de la película óptica divulgada, el paso de la alineación se realiza simultáneamente con el paso de la aplicación de la capa líquida al sustrato. En otra realización del método divulgado, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal polimérica, en donde las unidades conjugadas son las mismas. En otra realización del método divulgado, la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal copolimérica, en donde al menos una unidad orgánica conjugada es diferente a las otras. En una realización del método divulgado, el número *k* es superior a 1, y los grupos laterales ionógenos son los mismos. En otra realización del método divulgado, el número *k* es superior a 1, y al menos uno de esos grupos laterales es distinto a los otros. En otra realización del método divulgado, al menos una unidad orgánica conjugada (*Core*) de la macromolécula con forma de varilla tiene la fórmula estructural general III:



, (III)

En donde *Core₁* y *Core₂* son componentes orgánicos conjugados, Z se selecciona de la lista que incluye -O- y -NR-, en donde R es un sustituyente seleccionado de la lista que incluye hidrógeno, alquilos (C_1-C_4) lineales y ramificados, fenilo y fenilo sustituido, en donde los sustituyentes sobre el fenilo incluyen alquilos (C_1-C_4) lineales y ramificados. En una realización del método divulgado, los componentes orgánicos conjugados *Core₁* y *Core₂* incluyen grupos ionógenos G independientemente seleccionados de las estructuras que tienen la fórmula general 1 a 2 mostradas en la Tabla 1 y pueden ser los mismos o diferentes.

Los grupos laterales ionógenos G se seleccionan de la lista incluyendo -COOH, $-SO_3H$, y $-H_2PO_3$, k es igual a 0, 1 o 2, p es igual a 1, 2 o 3. En otra realización de la presente invención, el método divulgado utiliza un compuesto orgánico que tiene la estructura seleccionada de las estructuras 3-7 mostradas en la Tabla 2. En una realización del método divulgado, la capa líquida incluye además un solvente seleccionado de la lista que incluye agua, solvente miscible con agua y cualquier combinación de las mismas. En otra realización del método divulgado, el compuesto orgánico incluye además los grupos laterales adicionales. Estos grupos laterales adicionales se seleccionan independientemente de la lista que incluye el alquilo(C_1-C_{20}), alquenilo(C_2-C_{20}) y alquinilo(C_2-C_{20}). En esta realización del método divulgado, al menos uno de los grupos laterales ionógenos se conecta con el *Core* a través de un grupo puente *A*. El grupo puente *A* puede seleccionarse de la lista que incluye -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)-NH-, $-(SO_2)NH-$, -O-, $-CH_2O-$, -NH-, >N- y cualquier combinación derivada. En otra realización del método divulgado, el solvente orgánico se selecciona de la lista que incluye cetonas, ácidos carboxílicos, hidrocarburos, ciclohidrocarburos, hidrocarburos clorados, alcoholes, éteres, ésteres y cualquier combinación de los mismos. En una realización preferente del método divulgado, el solvente orgánico se selecciona de la lista que incluye acetona, xileno, tolueno, etanol, metilciclohexano, acetato de etilo, éter dietílico, octano, cloroformo, cloruro de metileno, dicloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno, tetracloruro de carbono, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, piridina, trietilamina, nitrometano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetulsulfóxido y cualquiera combinación de los mismos. En otra realización de la presente invención, la solución divulgada es una solución liotrópica de cristal líquido. En otra realización de la presente invención, la solución es una solución isotrópica. En una realización del método divulgado, la sal se selecciona de la lista que incluye sales de metales alcalinos y sal de amonio. En el método divulgado, el cristal líquido liotrópico puede incluir además compuestos inorgánicos que se seleccionan de la lista que incluye hidróxidos y sales de metales alcalinos. En otra realización del método divulgado, el sustrato está hecho de un material seleccionado de la lista que incluye un polímero y un cristal. En la presente invención, el método divulgado puede incluir además una fase de tratamiento posterior con una solución de una sal inorgánica soluble acuosa con un catión seleccionado de la lista que incluye H^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+} y cualquier combinación de los mismos. En una realización del método divulgado, la aplicación de la capa líquida a la fase de sustrato y la fase de tratamiento posterior se llevan a cabo de manera simultánea. En otra realización del método divulgado, los pasos de secado y de tratamiento posterior se llevan a cabo de forma simultánea. En otra realización del método divulgado, la fase de tratamiento posterior se lleva a cabo después del secado. En otra realización del método divulgado, la acción de la alineación en la capa líquida depositada se realiza con el uso de un equipo seleccionado de la lista que incluye una varilla Mayer, ranura de boca ancha, extrusión, extrusión, recubrimiento por rodillo, cortina de esmaltado, recubrimiento por cuchillo y moldeado. En una realización del método divulgado, la acción de la alineación externa sobre la capa depositada se realiza con el uso de una traslación mecánica sobre la capa de al menos una herramienta de alienación y la distancia de la superficie del sustrato al borde o el plano de la herramienta de alineación se establece para obtener el grosor deseado de la capa de retardo. En este método, la herramienta de alineación puede calentarse. En otra realización del método divulgado, la fase de secado se ejecuta en corriente de aire y/o temperatura elevada. En aún otra realización de la presente invención, el método divulgado incluye además un paso de tratamiento previo antes de la aplicación sobre el sustrato. Esta fase de tratamiento previo puede incluir el paso de crear la superficie del sustrato hidrofílico. En otra realización de este método, el tratamiento previo incluye además la aplicación de una capa de planarización. En otra realización del método divulgado, la secuencia de

los pasos tecnológicos se repiten dos o más veces y la solución utilizada en la fabricación de capa sólida de retardo posterior es o bien la misma o bien diferente de las utilizadas en el ciclo anterior.

Para que la invención se entienda más fácilmente, se hace referencia a los siguientes ejemplos, que están concebidos para ser ilustrativos de la invención, pero no están concebidos para limitar el ámbito.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la síntesis de sal de cesio poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina tereftalamida) (estructura 3 en la Tabla 2).

1,377 g (0,004 mol) de ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'disulfónico se mezcló con 1,2 g (0,008 mol) de C_SOH y 40 ml de agua y se removió con agitador dispersante hasta la disolución. 0,672 g (0,008 mol) de bicarbonato sódico se añadió a la solución y se removió. Mientras se remueve la solución obtenida a alta velocidad (2500 rpm) la solución de 0,812g (0,004 mol) de dicloruro de tereftalolilo en tolueno seco (15 mL) se añadió gradualmente en 5 minutos. El removido continuó durante 5 minutos más y se formó la emulsión blanca viscosa. Luego, la emulsión se diluyó con 40 ml de agua y la velocidad de removido se redujo a 100 rpm. Una vez homogeneizada la masa de reacción el polímero se precipitó añadiendo 250 ml de acetona. El sedimento fibroso se filtró y se secó.

El análisis de la cromatografía de filtración por gel (CEM) de la muestra se realizó con el cromatógrafo Hewlett-Packard 1050 con detector de diodos en fila (λ=230nm), utilizando Varian GPC software Cirrus 3.2 y TOSOH Bioscience TSKgel G5000 PW**xl** columna y tampón fosfato 0,2 M (pH = 7) como la fase móvil. Se utilizó sal sódica Poli(ácido para-stirenosulfónico) como CEM estándar. El peso molecular promedio en número Mn, el peso molecular promedio Mw, y la polidispersidad P resultaron ser $3,9xl0^5$, $1,7x10^6$, y 4,4 respectivamente.

Ejemplo 2

Este ejemplo describe la síntesis de poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina sulfotereftalamida) (estructure # 4 en la Tabla 2).

10 g (40 mmol) de ácido sulfotereftálico-2, 27,5 g (88,7 mmol) of trifenilfosfina, 20 g de LiCl and 50 ml de piridina se disolvieron en 200 ml de NMP en un matraz de cuello triple de 500 ml. La mezcla se removió a 40º C durante 15 min y luego se añadieron 13,77 g (40 mmol) de ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'disulfónico. La mezcla de la reacción se removió a 115º C durante 3 horas. Se añadió 1 L de metanol a la solución viscosa, el precipitado amarillo formado se filtró y se lavó secuencialmente con metanol (500 ml) y éter de dietilo (500 ml). El sólido amarillento se secó al vacío a 80º C durante la noche. El análisis del peso molecular de la muestra mediante CEM se realizó tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Este ejemplo describe la síntesis de poli(para-fenileno sulfotereftalamida) (estructura # 5 en Tabla 2).

10 g (40 mmol) de ácido sulftotereftálico-2, 27,5 g (88,7 mmol) de trifenilfosfina, 20 g de LiCl y 50 ml de piridina se disolvieron en 200 ml de NMP en un matraz de cuello triple de 500 ml. La mezcla se removió a 40º C durante 15 min y luego se añadieron 4,35 g (40 mmol) de 1,4-fenilenediamina. La mezcla de la reacción se removió a 115º C durante 3 horas. Se añadió 1 L de metanol a la solución viscosa, el precipitado amarillo formado se filtró y se lavó secuencialmente con metanol (500 ml) y éter de dietilo (500 ml). El sólido amarillento se secó al vacío a 80º C durante la noche. El análisis del peso molecular de la muestra mediante CEM se realizó tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Este ejemplo describe la síntesis de poli(2-sulfo-1,4-fenileno sulfotereftalamida) (estructura # 6 en la Tabla 2).

10 g (40 mmol) de ácido sulfotereftálico-2, 27,5 g (88,7 mmol) de fosfuro trifenílico, 20 g de LiCl y 50 ml de piridina se disolvieron en 200 ml de NMP en un matraz de cuello triple de 500 ml. La mezcla se removió a 40º C durante 15 min y luego se añadieron 7.52g (40 mmol) de 2-sulfo-l,4-fenilenediaminas. La mezcla de la reacción se removió a 115º C durante 3 horas. Se añadió 1 L de metanol a la solución viscosa, el precipitado amarillo formado se filtró y se lavó secuencialmente con metanol (500 ml) y éter dietílico (500 ml). El sólido amarillento se secó al vacío a 80º C durante la noche. El análisis del peso molecular de la muestra mediante GPC se realizó tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

Este ejemplo describe la síntesis de sal de cesio poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina naftaleno-2,6-dicarboxamida) (estructura # 7 en la Tabla 2).

0,344 g (0,001 mol) de ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2 disulfónico se mezcló con 0,3 g (0,002 mol) de CsOH y 10 ml de agua y se removió con un removedor dispersante hasta la disolución. 0,168 g (0,002 mol) de bicarbonato sódico se añadió a la solución y se removió. Mientras se remueve la solución obtenida a alta velocidad (2500 rpm) la solución de 0,203 g (0,0001 mol) de dicloruro de tereftaloil en tolueno seco (4 mL) se añadió gradualmente en 5 minutos. El removido continuó durante 5 minutos más y se formó la emulsión blanca viscosa. Luego, la emulsión se diluyó con 10 ml de agua y la velocidad de removido se redujo a 100 rpm. Una vez homogeneizada la masa de reacción el polímero se precipitó añadiendo 60 ml de acetona. El sedimento fibroso se filtró y se secó. El análisis del peso molecular de la muestra mediante CEM se realizó tal y como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 6

Este ejemplo describe la preparación de la película óptica orgánica utilizando una solución liotrópica de cristal líquido. El polímero poli(2,2'-disulfonil-4,4'- bencidina tereftalamida) (fórmula estructural # 3 en la Tabla 2) se sintetizó tal y como se describe en el Ejemplo 1. El polímero se sintetizó en una forma Cs. La viscosidad reducida e inherente se midió como una función de la concentración de polímeros en una solución acuosa que contenía 0,1N NaCl (las mediciones se realizaron a 25º C) (ver Figura 1). La viscosidad intrínseca resultó ser igual a 5,1 dl/g. Dicho valor indica un peso molecular relativamente alto del producto junto con un autoensamblaje en la solución acuosa a una concentración baja (ver Figura 2): concentración de la transición de fase C = 4,5 wt %. La solución liotrópica de cristal líquido se preparó según el siguiente procedimiento: Se preparó una solución de agua al 1%, se filtró de mezclas mecánicas, y se concentró a aproximadamente 5,6 wt% por medio de evaporación.

Se prepararon los portaobjetos del microscopio Fisherbrand para el recubrimiento por medio de un tratamiento en una solución de NaOH al 10% durante 30 min, enjuagando con agua desionizada y secando con un chorro de aire con la ayuda de un compresor. La solución obtenida se aplicó a una temperatura de 23º C y una humedad relativa del 50% en la superficie del portaobjetos con una varilla Mayer del número 4 movida a una velocidad lineal de 100 mm/s. La capa líquida de la solución se secó a la misma humedad y temperatura. La película óptica formada incluía una capa de sólida de retardo de un grosor aproximado de 180 nm que se muestra en la Figura 3. La *x* es la dirección del recubrimiento.

Para determinar las características ópticas de la capa sólida de retardo, la transmisión óptica y los espectros de reflejo se midieron en un tramo de longitud de onda de aproximadamente 400 a aproximadamente 700 nm utilizando un espectrofotómetro Cary 500 Scan. La transmisión óptica de la capa sólida de retardo se midió utilizando halos de luz linealmente polarizados paralelos y perpendiculares a la dirección de recubrimiento *(T_{par}* y T_{per}, respectivamente), propagándose en la dirección perpendicular al plano de la capa de retardo. El reflejo óptico se midió utilizando la luz polarizada en S propagándose a un ángulo de 12 grados a la normal del plano de la capa de retardo y polarizada paralela y perpendicular a la dirección de recubrimiento (R_{par} y R_{per}, respectivamente). El retardo de la fase de las muestras se midió en ángulos incidentales de 0, 30, 45 y 60 grados utilizando el polarímetro Axometrics Mueller Matrix. Los datos obtenidos se utilizaron para calcular los índices de refracción (n_x, n_y, y n_z) presentados en la Figura 4. La capa sólida de retardo obtenida fue anisotrópica en el plano (n_x=1,83, n_y=1,55, n_z=1,55 en una longitud de onda λ = 550 nm).

Ejemplo 7

Este ejemplo describe la preparación de la película óptica orgánica utilizando una solución liotrópica de cristal líquido. El copolímero que incluye aproximadamente el 70% de poli(2,2'-disulfonil-4,4'-bencidina tereftalamida) (fórmula estructural # 3 en la Tabla 2) y aproximadamente el 30% de poli(para-fenileno sulfotereftalamida) (fórmula estructural # 5 en la Tabla 2) se sintetizó tal y como se describe en el Ejemplo 3. El polímero se sintetizó en la forma Cs. La solución liotrópica de cristal líquido (Figura 5) se preparó según el siguiente procedimiento: se preparó una solución al agua del 1%, se filtró para deshacerse de mezclas mecánicas y se concentró al 4wt% mediante la evaporación.

Se prepararon los portaobjetos del microscopio Fisherbrand para el recubrimiento por medio de un tratamiento en una solución de NaOH al 10% durante 30 min, enjuagando con agua desionizada y secando con un chorro de aire con la ayuda de un compresor. La solución obtenida se aplicó a una temperatura de 23º C y una humedad relativa del 50% en la superficie de la placa de cristal con una varilla Mayer del número 4 movida a una velocidad lineal de 100 mm/s. La capa líquida de la solución se secó a la misma humedad y temperatura. La película óptica creada que incluía la capa sólida de retardo con un grosor aproximado de 150 nm se caracterizó ópticamente utilizando el mismo procedimiento que se describe en el Ejemplo 1. La capa sólida de retardo obtenida (Figura 6) fue anisotrópica en el plano (n_x=l,85, n_y=l,55, n_z=l,55 a una longitud de onda de λ = 550 nm). La *x* es una dirección de recubrimiento.

Ejemplo 8

La Figura 7 muestra la sección cruzada de una película óptica formada en el sustrato 1. La película contiene una capa sólida de retardo óptico 2, una capa adhesiva 3, y una capa protectora 4. La capa sólida de retardo puede fabricarse utilizando los métodos descritos en el Ejemplo 1. La capa polimérica 4 protege la película óptica de los daños en el curso de su transporte.

Esta película óptica es un semiproducto, que puede utilizarse como un retardador externo en LCDs, por ejemplo. Con la eliminación de la capa de protección 4, la película óptica remanente se aplica en un cristal LCD con una capa adhesiva 3.

Ejemplo 9

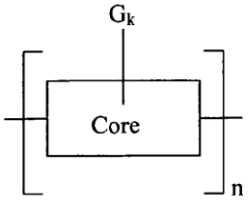
Con la película óptica descrita anteriormente aplicada a la superficie delantera de un dispositivo electroóptico o una LCD, una capa reflectante adicional 6 puede formarse en el sustrato (Figura 8). La capa reflectante puede obtenerse, por ejemplo, depositando una película de aluminio.

Ejemplo 10

En este ejemplo, la capa sólida de retardo 2 se aplica en el reflector semitransparente difuso o especular 6 que sirve como un sustrato (Figura 9). La capa reflectante 6 puede cubrirse con la capa de planarización 7 (opcional). El poliuretano o un polímero acrílico o cualquier otro material pueden utilizarse para crear esta capa de planarización.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto orgánico de la fórmula estructural general I:



, (I)

Donde el *Core* (Núcleo) es una unidad orgánica conjugada capaz de formar una macromolécula con forma de varilla, en donde las unidades orgánicas conjugadas son las mismas o en donde al menos una unidad orgánica conjugada es diferente a las otras;

n es un número de unidades orgánicas conjugadas en la macromolécula con forma de varilla y pertenece a la gama de de 10 a 100000;

G_k es un conjunto de grupos laterales ionógenos, y

k es un número de grupos laterales en el conjunto G_k y es igual a 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, o 8;

en donde al menos algunas de las unidades *Core* incluyen grupos laterales ionógenos de manera que proporcionan solubilidad del compuesto orgánico o sus sales y dan rigidez a la macromolécula con forma de varilla;

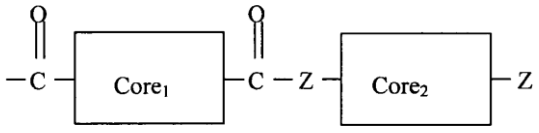
en donde el número n proporciona una anisotropía molecular que promueve el autoensamblaje de macromoléculas en una solución del compuesto orgánico o sus sales, formando un cristal líquido liotrópico;

y en donde la solución sea capaz de formar una capa sólida de retardo óptico de tipo A positivo sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

2. Un compuesto orgánico según la Reivindicación 1, en donde la macromolécula con forma de varilla es una cadena rígida principal polimérica o es una cadena rígida principal copolimérica.

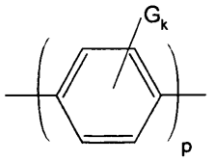
3. Un compuesto orgánico según cualquiera de las Reivindicaciones de 1 a 2 en donde el número *k* es superior a 1 y los grupos laterales ionógenos son los mismos o al menos uno de dichos grupos laterales es diferente a los otros.

4. Un compuesto orgánico según cualquiera de las Reivindicaciones de la 1 a la 3, en donde al menos una unidad orgánica conjugada (*Core*) de la macromolécula con forma de varilla tiene la fórmula estructural general III:

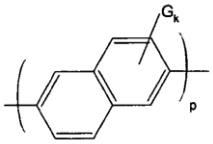


, (III)

En donde $Core_1$ y $Core_2$ son componentes orgánicos conjugados, Z se selecciona de la lista que incluye –O- y –NR-, en donde R es un sustituto seleccionado de la lista que incluye hidrógeno, alquilos(C_1-C_4) lineales y ramificados, fenilo y fenilo sustituido, en donde los sustituyentes del fenilo incluyen alquilos (C_1-C_4) lineales y ramificados en donde Core1 y Core2, que incluyen grupos ionógenos G son iguales o diferentes y se eligen independientemente de las estructuras con la fórmula general de 1 a 2::



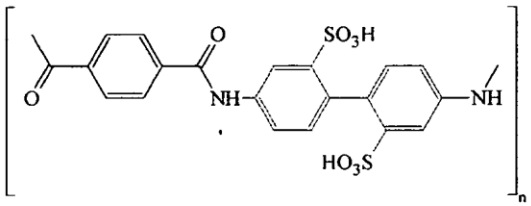
(1)



(2)

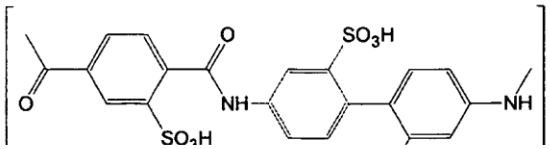
En donde los grupos laterales ionógenos G se seleccionan de la lista que incluye -COOH, $-SO_3H$, y $-H_2PO_3$, k es igual a 0, 1 o 2, p es igual a 1, 2 o 3.

5. Un compuesto orgánico según cualquiera de las Reivindicaciones de 1 a 4, que se selecciona de las estructuras 3-7:



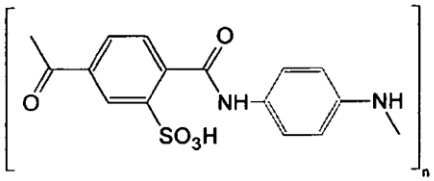
(3)

poli(2,2'-disulfonil-4,4'- bencidina tereftalamida)



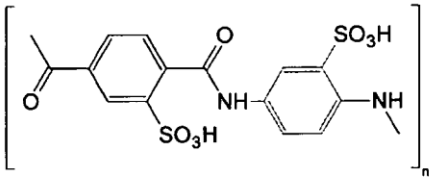
(4)

poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina sulfotereftalamida)



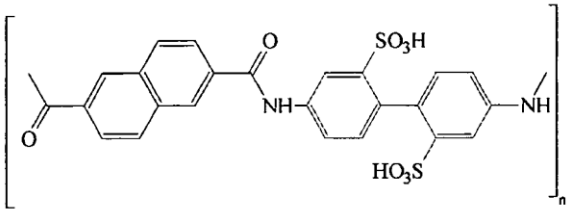
(5)

poli(para-fenileno sulfotereftalamida)



(6)

poli(2-sulfo-1,4-fenileno sulfotereftalamida)



(7)

poli(2,2'-disulfo-4,4'- bencidina naftaleno-2,6-dicarboxamida)

6. Un compuesto orgánico según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, que incluye además grupos laterales adicionales seleccionados independientemente de la lista que incluye alquilo (C_1-C_{20}), alquelino (C_2-C_{20}), y alquinilo (C_2-C_{20}), lineal y ramificado, en donde al menos uno de los grupos laterales adicionales está conectado con el *Core* mediante un grupo puente *A*, y en donde el grupo puente *A* se selecciona de la lista que incluye -C(O)-, -C(O)O-, -C(0)-NH-, -(SO_2)NH-, -O-,-CH_2O-, -NH-, >N- y cualquier combinación de los mismos.

7. Un compuesto orgánico según cualquiera de las Reivindicaciones de 1 a 6 en donde la sal del compuesto orgánico se selecciona de la lista que incluye sal de los metales alcalinos y sal de amonio.

8. Una película óptica incluye:

Un sustrato que tiene superficies traseras y delanteras, y

Al menos una capa sólida de retardo óptico en la superficie delantera del sustrato,

en donde la capa sólida de retardo óptico incluye al menos un compuesto orgánico según cualquier reivindicación anterior

además, incluye un grupo X_t, en donde X es un contra-ión seleccionado de una lista que incluye H^+, $NH_{(3-m)}R_m^+$ (en donde R es alquilo, m es 1, 2 o 3) Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}, Gd^{3+}, Zr^{4+} y cualquier combinación derivada, y

t es el número de contraiones.

en donde la capa sólida de retardo óptico es una capa uniaxial positiva de tipo A y es sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible.

9. Una película óptica según la Reivindicación 8, que además incluye compuestos que se seleccionan de la lista que incluyen hidróxidos y sales de metales alcalinos.

10. Una película óptica según cualquiera de las Reivindicaciones de 8 a 9 en donde el material del sustrato se selecciona de la lista que incluye un polímero y un cristal.

11. Un método para producir una película óptica que incluye los pasos de:

a) Preparación una solución de cristal líquido liotrópico nemático de un compuesto orgánico de la fórmula estructural general I o una sal derivada, según cualquiera de las Reivindicaciones de 1 a 7

b) Aplicación de una capa líquida de la solución a un sustrato,

en donde la capa líquida es sustancialmente transparente a la radiación electromagnética en la gama espectral visible;

c) Aplicación de una acción de alineación externa en dicha capa líquida; y

d) Secado para formar una capa sólida de retardo óptico

12. Un método según la Reivindicación 11, en donde bajo la velocidad de cizallamiento incrementada la viscosidad de la solución disminuye a un valor en la gama de 10 a 200 mPa·s.

13. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones de 11 a 12, que incluye además compuestos que se seleccionan de la lista que incluye hidróxidos y sales de metales alcalinos.

14. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones de 11 a 13 en donde el sustrato se selecciona de la lista que incluye un polímero y un cristal.

15. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones de 11 a 14, que comprende además una fase de post-tratamiento con una solución de cualquier sal inorgánica acuosa soluble con un catión seleccionado de la lista que comprende H^+, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, La^{3+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}, Ce^{3+}, Y^{3+}, Yb^{3+}, GDJ^{3+} y cualquier combinación de estos.

16. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones de 11 a 15 en donde la acción de alineación en una capa líquida depositada se realiza con el uso de un equipo seleccionado de la lista que incluye una varilla Mayer, boquilla de ranura ancha, extrusión, recubrimiento por rodillo, recubrimiento con cuchillo y moldeado.

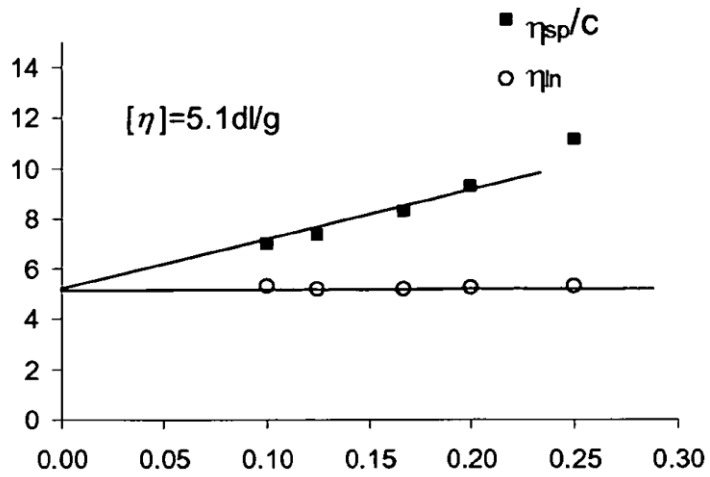


FIGURA 1

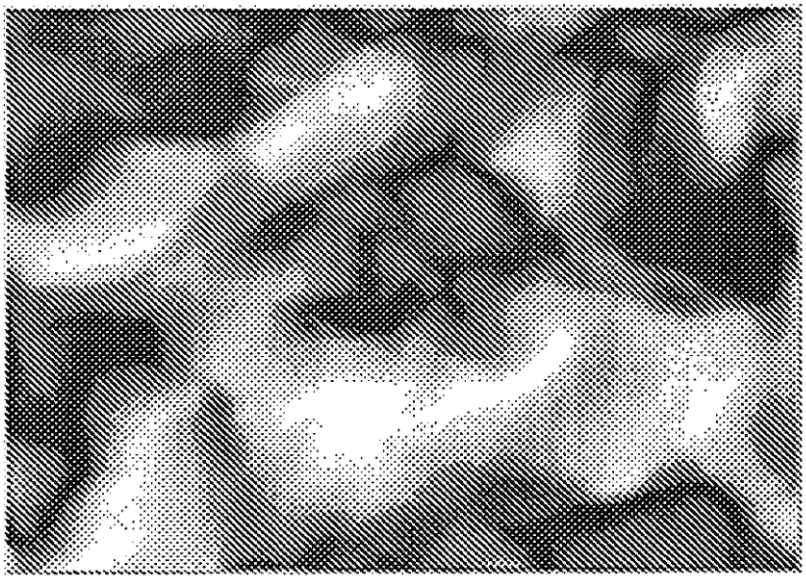


FIGURA 2

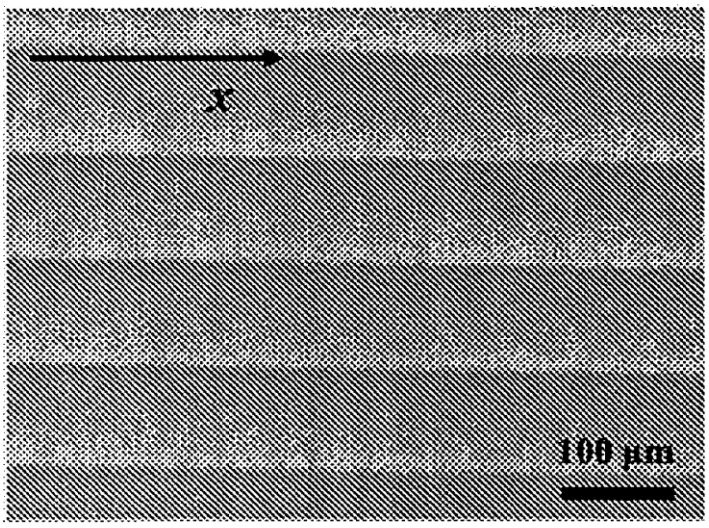


FIGURA 3

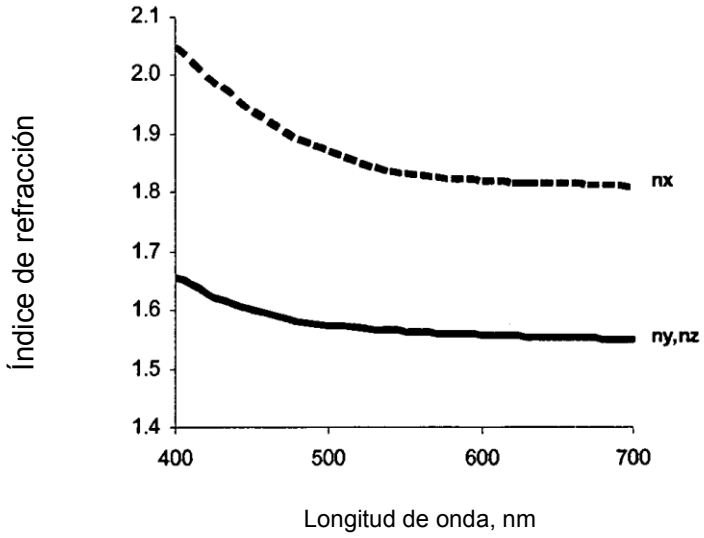


FIGURA 4

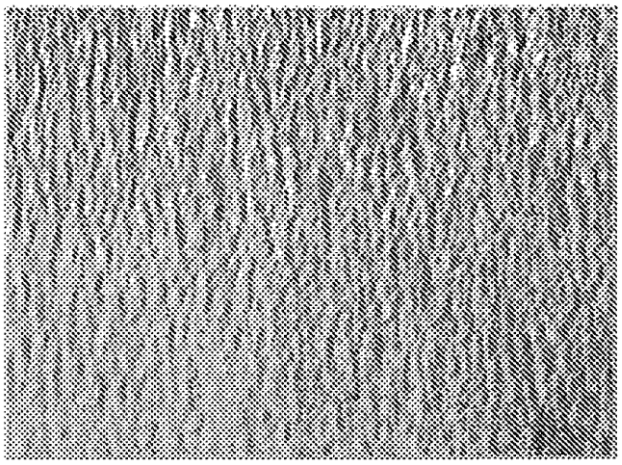


FIGURA 5

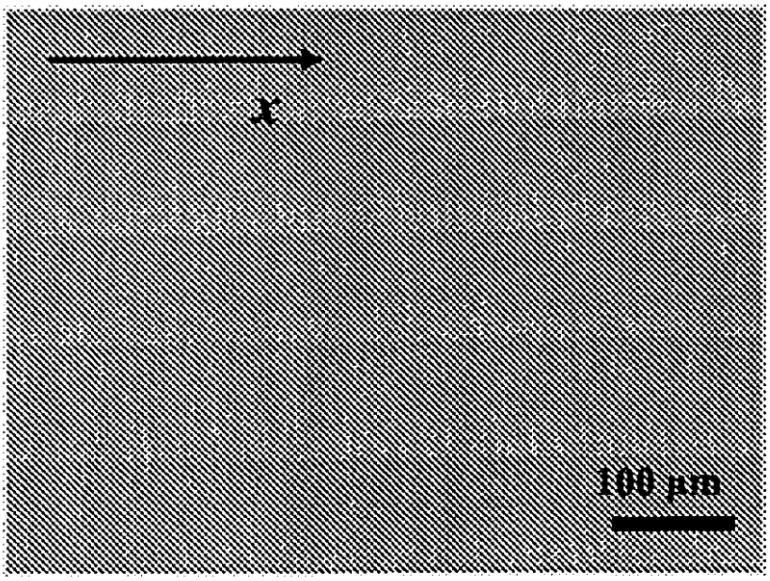


FIGURA 6

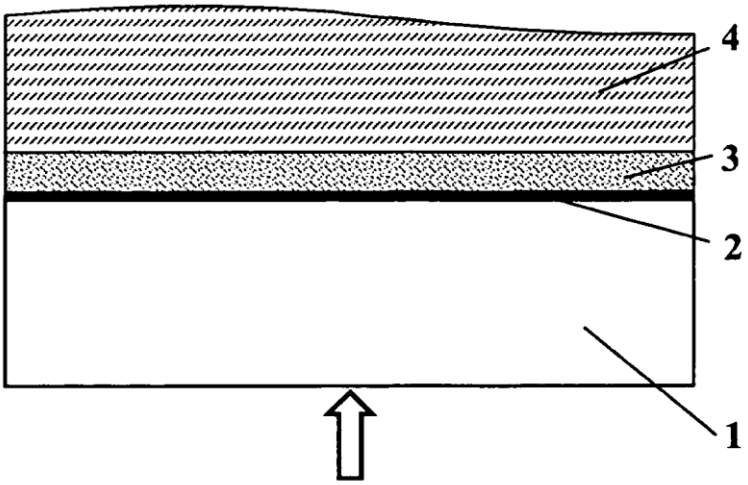


FIGURA 7

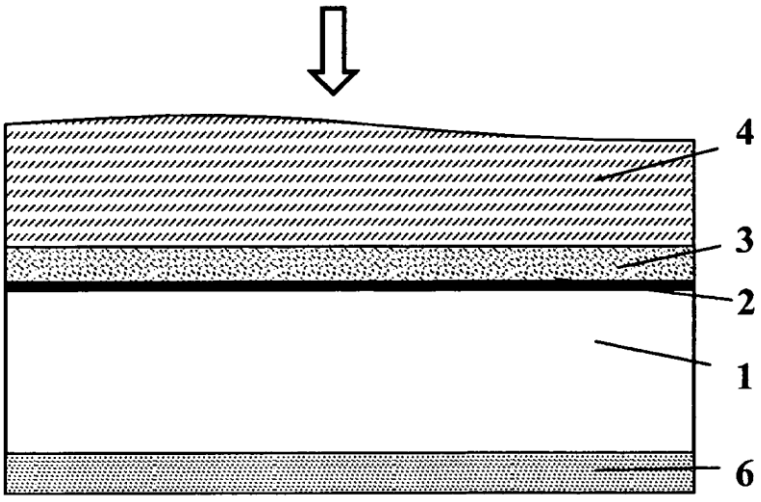


FIGURA 8

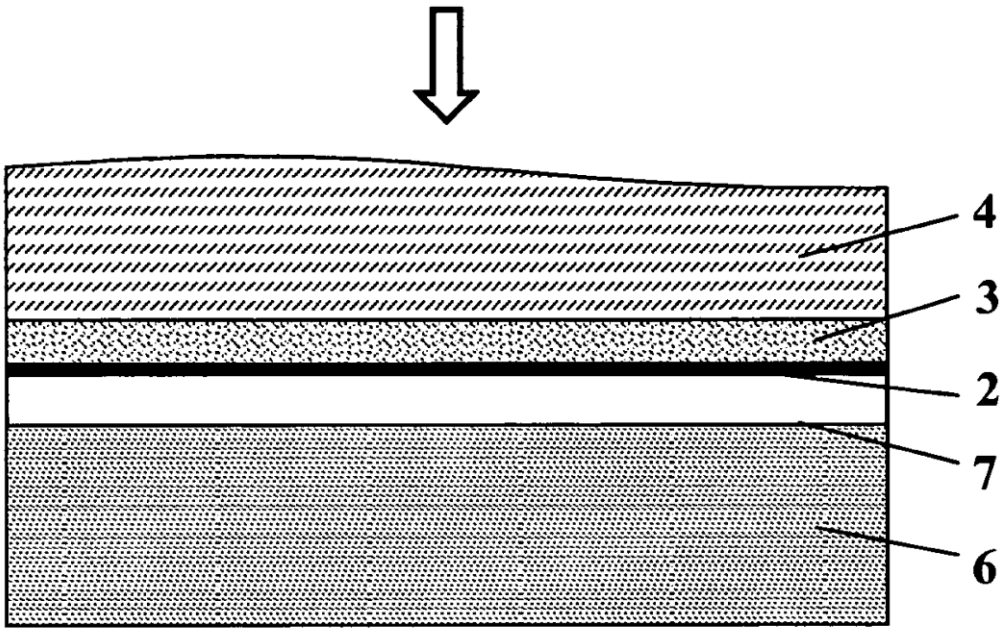


FIGURA 9