



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 432 069

51 Int. Cl.:

C09K 19/04 (2006.01) C09K 19/38 (2006.01) C09K 19/54 (2006.01) C09K 19/60 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 25.06.2009 E 09771020 (6)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 04.09.2013 EP 2303988
- (54) Título: Composiciones de cristal líquido que comprenden compuestos que contienen mesógeno
- (30) Prioridad:

27.06.2008 US 163116 27.06.2008 US 163180 23.06.2009 US 489843

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 29.11.2013

73) Titular/es:

TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%) 9251 Belcher Road Pinellas Park, FL 33782, US

(72) Inventor/es:

HE, MENG; KUMAR, ANIL; SHAO, JIPING; DAI, XIAO-MAN y XU, RUISONG

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Composiciones de cristal líquido que comprenden compuestos que contienen mesógeno

5 Antecedentes

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

La presente invención se refiere a una composición de cristal líquido que comprende un compuesto que contiene mesógeno y un compuesto seleccionado entre un compuesto fotocrómico, un compuesto dicroico y un compuesto fotocrómico-dicroico, a formulaciones de la misma, a elementos ópticos y polímeros de cristal líquido que comprenden la misma y a métodos de preparación de la misma.

Las moléculas de un cristal líquido ("CL") tienden a alinearse entre sí en una dirección preferente, proporcionando un material fluido con propiedades ópticas, electromagnéticas y mecánicas anisotrópicas. El mesógeno es la unidad fundamental de un CL que induce el orden estructural en los cristales líquidos.

Los polímeros de cristal líquido ("PCL") son polímeros capaces de formar regiones con una estructura altamente ordenada mientras están en fase líquida. Los PCL tienen una gran diversidad de usos, variando de plásticos fuertes de ingeniería a geles delicados para visualizadores de CL. La estructura de los PCL puede consistir en cadenas fibrosas de polímeros densamente empaquetadas que proporcionan autorrefuerzo casi hasta el punto de la fusión del polímero.

El dicroísmo puede producirse en los CL debido a la anisotropía óptica de la estructura molecular o a la presencia de impurezas o a la presencia de colorantes dicroicos. Como se usa en el presente documento, el término "dicroísmo", significa la capacidad de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra.

Los elementos linealmente polarizantes convencionales, tales como lentes linealmente polarizantes para gafas de sol y filtros linealmente polarizantes, se forman habitualmente a partir de láminas estiradas de polímeros que contienen un material dicroico, tal como un colorante dicroico. En consecuencia, los elementos linealmente polarizantes convencionales son elementos estáticos que tienen un único estado linealmente polarizante. Por lo tanto, cuando un elemento linealmente polarizante convencional se expone a radiación polarizada aleatoriamente o a radiación reflejada de la longitud de onda apropiada, un porcentaje de la radiación transmitida a través del elemento se polarizará linealmente. Como se usa en el presente documento, el término "polarizar linealmente" significa confinar las vibraciones del vector del campo eléctrico de las ondas de luz a una dirección o plano.

Además, los elementos linealmente polarizantes convencionales están habitualmente tintados. Es decir, los elementos linealmente polarizantes convencionales contienen un agente colorante (es decir, el material dicroico) y tienen un espectro de absorción que no varía en respuesta a la radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como radiación ultravioleta invisible, que es capaz de causar una respuesta. El color del elemento linealmente polarizante convencional dependerá del agente colorante usado para formar el elemento y, lo más común, es un color neutro (por ejemplo, marrón o gris). Por lo tanto, mientras los elementos linealmente polarizantes convencionales son útiles para reducir el deslumbramiento de la luz reflejada, debido a su tinte, no son muy adecuados para su uso en ciertas condiciones de baja luminosidad. Además, debido a que los elementos linealmente polarizantes convencionales tienen únicamente un único estado linealmente polarizante, se limita su capacidad para almacenar o visualizar información.

Como se ha discutido anteriormente, los elementos linealmente polarizantes convencionales se forman habitualmente usando láminas de películas estiradas de polímero que contiene un material dicroico. Como se usa en el presente documento, el término "dicroico" significa la capacidad de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra. Por lo tanto, mientras que los materiales dicroicos son capaces de absorber preferentemente una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del material dicroico no se posicionan o disponen adecuadamente, no se conseguirá polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del material dicroico, la absorción selectiva de las moléculas individuales se cancelará entre sí de modo que no se consigue un efecto de polarización lineal neto o global. Por lo tanto, generalmente es necesario posicionar o disponer adecuadamente las moléculas del material dicroico por alineación con otro material para conseguir una polarización lineal neta.

A diferencia de los elementos dicroicos que se han discutido anteriormente, los elementos fotocrómicos convencionales, tales como lentes fotocrómicas que se forman usando materiales fotocrómicos térmicamente reversibles convencionales, son generalmente capaces de convertirse de un primer estado, por ejemplo, un "estado transparente", a un segundo estado, por ejemplo, un "estado coloreado", en respuesta a radiación actínica, y a continuación volver al primer estado en respuesta a energía térmica. Como se usa en el presente documento, el término "fotocrómico" significa tener un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Por lo tanto, los elementos fotocrómicos convencionales son generalmente muy adecuados para su uso tanto en condiciones de baja luminosidad como en condiciones de alta

luminosidad. Sin embargo, los elementos fotocrómicos convencionales que no incluyen filtros linealmente polarizantes generalmente no se adaptan a polarizar linealmente la radiación. Es decir, la relación de absorción de los elementos fotocrómicos convencionales, en cualquiera de los dos estados, es generalmente menos de dos. Como se usa en el presente documento, el término "relación de absorción" se refiere a la relación de absorbancia de radiación polarizada linealmente en un primer plano con respecto a la absorbancia de radiación de la misma longitud de onda polarizada linealmente en un plano ortogonal al primer plano, en la que el primer plano se toma como el plano con la absorbancia más alta. Por lo tanto, los elementos fotocrómicos convencionales no pueden reducir el deslumbramiento de la luz reflejada en la misma medida que los elementos linealmente polarizantes convencionales. Por lo tanto, se han desarrollado materiales fotocrómicos-dicroicos. Los materiales fotocrómicos-dicroicos son materiales que presentan propiedades fotocrómicas (es decir, tienen un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica) y propiedades dicroicas (es decir, son capaces de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra).

Los materiales fotocrómicos y los materiales fotocrómicos-dicroicos se pueden incorporar en un sustrato o un 15 material orgánico, por ejemplo un sustrato de polímero, incluyendo sustratos de PCL. Cuando los materiales fotocrómicos y los materiales fotocrómicos-dicroicos experimentan un cambio de un estado al otro, la molécula o moléculas del compuesto fotocrómico o del compuesto fotocrómico-dicroico pueden experimentar un cambio conformacional de un estado conformacional a un segundo estado conformacional. Este cambio conformacional 20 pueda dar como resultado un cambio de la cantidad de espacio que ocupa el compuesto. Sin embargo, para que ciertos materiales fotocrómicos y ciertos materiales fotocrómicos-dicroicos realicen una transición eficaz de un estado al otro, por ejemplo realicen la transición de un estado transparente a un estado coloreado, realicen la transición de un estado coloreado a un estado transparente, realicen la transición de un estado no polarizado a un estado polarizado, y/o realicen la transición de un estado polarizado a un estado no polarizado, el compuesto 25 fotocrómico o el compuesto fotocrómico-dicroico se debe encontrar en un entorno químico que sea lo suficientemente flexible para permitir que el compuesto realice la transición de un estado conformacional al segundo estado conformacional a una velocidad que sea suficiente para proporcionar la respuesta deseada durante un lapso de tiempo aceptable. Por lo tanto, son necesarios nuevos materiales poliméricos, tales como nuevos PCL, y materiales para formar estos nuevos materiales, para desarrollar adicionalmente materiales y sustratos fotocrómicos 30 y fotocrómicos-dicroicos.

El documento de Patente de Estados Unidos 2008/0081133 desvela una composición de cristal líquido en combinación con un compuesto dicroico.

El documento de Patente de Estados Unidos 6.733.689 se refiere a una composición líquido-cristalina para tintas de impresión y revestimientos que pueden comprender un compuesto fotocrómico.

Breve sumario de la divulgación

10

35

45

50

55

La presente divulgación proporciona una composición de cristal líquido que comprende:

40 - un compuesto que contiene mesógeno representado por una de las siguientes estructuras:

$$P$$
—(L)_w—Mesógeno-1 X

en la que cada X es independientemente

b) cada P es un grupo reactivo seleccionado independientemente entre un grupo Q, amino, alquilamino, nitro, acrilato, metacrilato, 2-cloroacrilato, 2-fenilacrilato, acriloilfenileno, acrilamida, metacrilamida, 2-cloroacrilamida, 2-fenilacrilamida, oxetano, glicidilo, ciano, vinil éter, éster de vinilo, un derivado de estireno, siloxano, derivados de etilenimina, o grupos sustituidos o sin sustituir, quirales o no quirales, monovalentes o divalentes, elegidos entre radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y las mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes se eligen independientemente entre alquilo, alcoxi, amino, cicloalquilo, alquilalcoxi, fluoroalquilo, ciano, cianoalquilo, cianoalcoxi o las mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sustituido o sin sustituir;

c) el grupo Q es hidroxi, amina, alquenilo, alquinilo, azido, sililo, sililhidruro, oxi(tetrahidro-2H-piran-2-ilo), tiol,

ES 2 432 069 T3

isocianato, tioisocianato, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamilo, 2-(metacriloxi)etilcarbamilo, aziridinilo, aliloxicarboniloxi, epoxi, ácido carboxílico, derivados de ácido carboxílico seleccionados particularmente entre éster carboxílico, amida y anhídrido carboxílico, o haluro de acilo, preferentemente los derivados del ácido carboxílico se seleccionan entre éster de ácido itacónico, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno;

- d) cada L se elige independientemente en cada aparición, igual o diferente, entre un enlace sencillo, un espaciador polisustituido, monosustituido, sin sustituir o ramificado elegido independientemente entre arileno, alquileno $(C_1\text{-}C_{30})$, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ carboniloxi, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ amino, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ silioxilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ silioxilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ silioxilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ silioxilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarbonilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarbonilo, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarboniloxi, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarbonilamino, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarbonilamino, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ tiocarbonilamino, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ aminocarboniltio, alquenileno $(C_2\text{-}C_{30})$, tioalquileno $(C_1\text{-}C_{30})$, alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ sulfona, o alquilen $(C_1\text{-}C_{30})$ sulfóxido, en los que cada sustituyente se elige independientemente entre alquilo $(C_1\text{-}C_5)$, alcoxi $(C_1\text{-}C_5)$, flúor, cloro, bromo, ciano, éster de alcanoato $(C_1\text{-}C_5)$, isocianato, tioisocianato, o fenilo:
- e) el grupo R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_{18} , alcoxi C_1 - C_{18} , alcoxicarbonilo C_1 - C_{18} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , cicloalcoxi C_3 - C_{10} , poli(alcoxi C_1 - C_{18}), o un grupo alquilo C_1 - C_{18} de cadena lineal o ramificado que está sin sustituir o sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, o alcoxi C_1 - C_{18} , o polisustituido con flúor, cloro, o bromo; y
- f) los grupos Mesógeno-1 y Mesógeno-2 son cada uno independientemente un grupo de cristal líquido de tipo calamítico rígido, un grupo de cristal líquido de tipo banana rígida, o un grupo de cristal líquido de tipo discótico rígido:
- g) el grupo T se selecciona entre P e hidrógeno, arilo, alquilo, alcoxi, alquilalcoxi, alcoxialcoxi, polialquiléter, alquilo (C_1-C_6) -alcoxi (C_1-C_6) -alquilo (C_1-C_6) , polietilenoxi y polipropilenoxi.

en las que

w es 1, y es un número entero de 2 a 25, y z es 1;

У

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- en -(L)_y- y -(L)_w- ninguno de los dos grupos arileno están unidos por un enlace sencillo; o un resto de las mismas;
- un compuesto seleccionado entre un compuesto fotocrómico, un compuesto dicroico y un compuesto fotocrómico-dicroico;

у

- opcionalmente un polímero de cristal líquido.

De acuerdo con otra realización, la presente divulgación proporciona un elemento óptico que comprende un sustrato y una capa al menos parcial sobre al menos una parte del sustrato, comprendiendo la capa una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento.

Otra realización más de la presente divulgación proporciona un elemento oftálmico que comprende un sustrato y una capa al menos parcial que comprende una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento sobre al menos una parte de una superficie del sustrato. Preferentemente, el compuesto dicroico y el compuesto fotocrómico-dicroico están al menos parcialmente alineados. La composición puede comprender además uno o más aditivos; un polímero de cristal líquido, que tiene preferentemente una microdureza de Fischer que varía de 0 N/mm² a 150 N/mm². De acuerdo con estas realizaciones, los uno o más aditivos se seleccionan entre el grupo que consiste en un cristal líquido, un aditivo de control de las propiedades de cristal líquido, un material óptico no lineal, un colorante, un estimulador del alineamiento, un potenciador cinético, un fotoiniciador, un iniciador térmico, un tensioactivo, un inhibidor de polimerización, un disolvente, un estabilizador de luz, un estabilizador térmico, un agente de liberación de molde, un agente de control de reología, un gelificador, un agente de nivelado, un secuestrador de radicales libres, un agente de acoplamiento, un aditivo de control de la inclinación, un material polimérico en bloque o no en bloque, y un estimulador de adhesión.

Otras realizaciones de la presente divulgación proporcionan una célula de cristal líquido que comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en la que la segunda superficie del segundo sustrato está enfrente y separada de la primera superficie del primer sustrato de modo que define una región, y una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento posicionada dentro de la región definida por la primera superficie y la segunda superficie.

Otras realizaciones más de la presente divulgación proporcionan un artículo de fabricación que comprende una composición que comprende una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento.

Otras realizaciones de la presente divulgación proporcionan un método de formación de un elemento oftálmico. El método comprende formular una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento; revestir al menos una parte de un sustrato con la composición de cristal líquido; alinear al menos parcialmente al menos una parte de la composición de cristal líquido en el revestimiento; y curar la capa de revestimiento de cristal líquido.

Breve descripción de las diversas vistas de las figuras

Los aspectos de la presente divulgación se entenderán mejor cuando se lean junto con las figuras en las que:

las Figuras 1-3 ilustran métodos ejemplares para sintetizar ciertas realizaciones de los compuestos que contienen mesógeno que se describen en el presente documento. En particular:

las Figuras 1 y 2 ilustran dos procesos para sintetizar compuestos que contienen bi-mesógeno que tienen estructuras de acuerdo con la Fórmula IV;

la Figura 3 ilustra el uso de una reacción de acoplamiento de Mitsunobo para sintetizar un compuesto que contiene bi-mesógeno que tiene una estructura de acuerdo con la Fórmula IV.

Descripción detallada de las realizaciones

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, los artículos "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívocamente a una referencia.

A continuación se describirán las composiciones y formulaciones de cristal líquido que contienen los compuestos que contienen mesógeno de acuerdo con diversas realizaciones de la presente divulgación. De acuerdo con ciertas realizaciones, las formulaciones y composiciones se pueden usar, por ejemplo los polímeros de cristal líquido ("PCL"), en elementos ópticos tales como, por ejemplo, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas, y espejos. De acuerdo con ciertas realizaciones, el compuesto que contiene mesógeno de la presente divulgación puede actuar como monómero para la formación de los PCL.

El mesógeno es la unidad fundamental de un cristal líquido ("CL"), que induce el orden estructural en el cristal líquido. La parte mesogénica del CL comprende habitualmente un resto rígido que se alinea con otros componentes mesogénicos de la composición de CL, alineándose de ese modo las moléculas de CL en una dirección. La parte rígida del mesógeno puede consistir en una estructura molecular rígida, tal como una estructura de anillo mono o policíclico, incluyendo, por ejemplo, estructuras de anillo aromático mono o policíclico. En el presente documento se exponen ejemplos de mesógenos con gran detalle e incluyen los compuestos mesogénicos que se exponen en Demus y col., "Flüssige Kristalle in Tabellen," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974 y "Flüssige Kristalle in Tabellen II," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984. Los CL también pueden incluir una o más partes flexibles en la molécula de CL. La una o más partes flexibles pueden impartir fluidez al CL. Los CL pueden existir en un estado no ordenado o en un estado ordenado (o alineado). Las moléculas de CL en el estado no ordenado adoptarán una orientación básicamente aleatoria, es decir, no existirá ninguna orientación general en las moléculas de CL. Las moléculas de CL en el estado ordenado o alineado adoptarán generalmente una orientación en la que las partes mesogénicas de las moléculas de CL están al menos parcialmente alineadas por todo el material de CL. Como se usa en el presente documento, los términos "alinear" o "alineado" significan poner en una disposición o posición adecuada por interacción con otro material, compuesto o estructura. En ciertas realizaciones, las partes mesogénicas de las moléculas de CL pueden estar al menos parcialmente alineadas en una orientación paralela. En otras realizaciones, las partes mesogénicas de las moléculas de CL pueden estar al menos parcialmente alineadas en una orientación helicoidal, tal como en un polarizador reflector.

45

50

55

60

65

5

10

15

30

35

40

Los compuestos que contienen mesógeno de la presente divulgación se puede usar para diversas funciones, tales como, composiciones de CL y monómeros para la síntesis de PCL. Los compuestos que contienen mesógeno de la presente divulgación pueden comportarse como un monómero para formar polímeros o pueden actuar como un componente no monomérico, tal como un componente de CL no monomérico. En ciertas realizaciones, los compuestos que contienen mesógeno pueden formar redes reticuladas o PCL. Como se usa en el presente documento, el término "compuesto" significa una sustancia formada por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes, o partes incluyendo, moléculas y macromoléculas (por ejemplo polímeros y oligómeros) formadas por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes, o partes. Las composiciones formadas a partir de los compuestos que contienen mesógeno pueden tener diversos usos, incluyendo, como capas, tales como, revestimientos y películas curadas sobre al menos una parte de un sustrato, que pueden impartir ciertas características deseadas al sustrato, y como artículos de fabricación, tales como, artículos moldeados, artículos ensamblados y artículos fundidos. Por ejemplo, las composiciones formadas a partir de los compuestos que contienen mesógeno se pueden usar, por ejemplo, como capas, revestimientos o películas al menos parciales sobre al menos una parte de un sustrato que pueden impartir ciertas características deseadas al sustrato, tales como, para uso en aplicaciones de almacenamiento de datos ópticos, como fotomáscaras, como pigmentos decorativos; en cosméticos y para aplicaciones de seguridad (véase, por ejemplo el documento de Patente de Estados Unidos Nº 6.217.948); como resinas curables para aplicaciones médicas, dentales, adhesivas y estereolitográficas (véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.238.831); como artículos de fabricación, tales como, ensamblajes moldeados, o artículos fundidos para uso en las aplicaciones mencionadas anteriormente y en diversos dispositivos relacionados.

5

En ciertas realizaciones, las composiciones que contienen mesógeno se puede formular en CL y/o PCL que se pueden usar o incorporar a elementos ópticos tales como, por ejemplo, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas, espejos, células, elementos y dispositivos de cristal líquido activos y pasivos, y a otros artículos de interés que contienen CL o PCL, tales como, polarizadores, compensadores ópticos (véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.169.448), retardadores ópticos (véase, por ejemplo, el documento de Patente Reexpedida de Estados Unidos Nº RE39,605 E), filtros de color, y placas de onda para circuitos de onda luminosa (véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.058.249). Por ejemplo, los PCL se pueden usar para formar películas ópticas tales como retardadores, guías de onda, reflectores, polarizadores circulares, películas de ángulo de visión amplio, etc. Como se describirá con mayor detalle en el presente documento, los materiales que contienen mesógeno de diversas realizaciones de la presente divulgación pueden ser particularmente adecuados para proporcionar las propiedades cinéticas deseadas a materiales fotocrómicos o fotocrómicos-dicroicos, tales como en elementos oftálmicos y elementos ópticos. En otras realizaciones, los PCL también se pueden usar como material anfitrión para materiales fotocrómicos orgánicos tales como materiales térmicamente y no térmicamente reversibles así como materiales fotocrómicos/dicroicos, materiales fotocrómicos inorgánicos, materiales fluorescentes o fosforescentes y materiales ópticos no lineales ("NLO"). Los materiales no fotosensibles pueden incluir colorantes de tinte fijo, materiales dicroicos, materiales termocroicos, y pigmentos.

10

15

20

40

50

55

Los compuestos que contienen mesógeno de las diversas realizaciones de la presente divulgación comprenden generalmente al menos una unidad de mesógeno, al menos un grupo reactivo, y al menos un grupo de unión flexible como se ha definido anteriormente que puede tener de 1 a 500 enlaces atómicos de longitud lineal y puede por lo tanto actuar como CL, que se pueden incorporar en materiales o composiciones que presentan propiedades de CL o se puede usar como monómero de CL, por ejemplo, para la formación de los PCL.

De acuerdo con diversas realizaciones, los compuestos que contienen mesógeno de la presente divulgación pueden estar representados por un compuesto que tiene la Fórmula I:

$$P - L_w - \left(\begin{array}{c} Mes \acute{o}geno-1 \\ Z \end{array} \right)_z$$
 (i)

30 En la Fórmula I, cada X puede estar representado independientemente por un grupo representado por la estructura:

Además, en la Fórmula I, cada grupo P representa un grupo reactivo como se ha definido anteriormente. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el grupo reactivo puede reaccionar con un grupo, reaccionar con un comonómero o con un grupo reactivo de un polímero en desarrollo de modo que la estructura correspondiente a la Fórmula I o un resto de la misma se incorpore al polímero.

Además, en ciertas realizaciones de P como se ha definido anteriormente, puede ser un grupo reactivo que comprende un grupo polimerizable, en el que el grupo polimerizable puede ser cualquier grupo funcional adaptado para participar en una reacción de polimerización. Ejemplos de reacciones de polimerización incluyen las que se describen en la definición de "polimerización" en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, Decimotercera Edición, 1997, John Wiley & Sons, páginas 901-902. Por ejemplo, las reacciones de polimerización incluyen: "polimerización por adición", en la que los radicales libres son los agentes iniciadores que reaccionan con un doble enlace de comonómero por adición al mismo en un lado produciendo al mismo tiempo un nuevo electrón libre en el otro lado: "polimerización por condensación", en la que dos moléculas reactivas se combinan para formar una molécula más grande con la eliminación de una molécula pequeña, tal como una molécula de agua; y "polimerización por acoplamiento oxidativo". En una realización adicional, P puede ser un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sustituido o sin sustituir. Además, ejemplos de grupos polimerizables incluyen hidroxi, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamilo, 2-(metacriloxi)etilcarbamilo, isocianato, aziridina, carbonato de alilo, y epoxi, por ejemplo, oxiranilmetilo. En otras realizaciones, P puede tener una estructura que tiene una pluralidad de grupos reactivos, tales como los grupos reactivos que se desvelan en el presente documento. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, P puede tener una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos, como se describen en el presente documento. En cierta realización, tener múltiples grupos reactivos en P puede permitir la incorporación más eficaz a un polímero o permitir la reticulación entre las hebras individuales de polímero. Ejemplos adecuados de grupos P con múltiples grupos reactivos incluyen diacriloiloxialquilo (C₁-C₆); diacriloiloxiarilo; triacriloiloxialquilo (C₁-C₆); triacriloiloxiarilo; tetraacriloiloxialquilo (C₁-C₆); tetraacriloiloxiarilo; dihidroxialquilo (C₁-C₆); trihidroxialquilo (C₁-C₆);

tetrahidroxialquilo (C_1 - C_6); diepoxialquilo (C_1 - C_6); diepoxiarilo; triepoxialquilo (C_1 - C_6); triepoxiarilo; tetraepoxiarilo; diglicidiloxialquilo (C_1 - C_6); triglicidiloxialquilo (C_1 - C_6); triglicidiloxialquilo (C_1 - C_6); triglicidiloxiarilo; tetraglicidiloxialquilo (C_1 - C_6); y tetraglicidiloxiarilo.

Además, por referencia a la Fórmula I, cada grupo Q puede representar hidroxi, amina, alquenilo, alquinilo, azido, sililo, sililhidruro, oxi(tetrahidro-2H-piran-2-ilo), isocianato, tiol, tioisocianato, ácido carboxílico, éster carboxílico, amida, anhídrido carboxílico, o haluro de acilo. En ciertas realizaciones, el grupo Q puede actuar como un grupo reactivo de modo que un compuesto que contiene mesógeno que comprenda al menos un grupo Q se pueda incorporar al esqueleto de un polímero o copolímero. Por ejemplo, Q puede ser un grupo polimerizable, tal como los que se describen en el presente documento, incluyendo un grupo seleccionado entre hidroxi, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamilo, 2-(metacriloxi)etilcarbamilo, isocianato, tiol, tioisocianato, aziridina, carbonato de alilo, ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico, y epoxi, por ejemplo, oxiranilmetilo. Como se usa en el presente documento, los términos "(met)acriloxi" y "(met)acriloiloxi" se usan de forma intercambiable y se refieren a una estructura prop-2-en-1-oiloxi sustituida o sin sustituir.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Como se describe en el presente documento y por referencia a la Fórmula I, los grupos L, (L)_v o (L)_w representan un grupo de unión como se ha definido anteriormente que tiene preferentemente una longitud lineal de 1 a 500 enlaces atómicos. Es decir, para una estructura general F-L-E, la longitud lineal más larga del grupo de unión entre los grupos F y E (en la que los grupos F y E pueden representar cada uno generalmente cualquiera de los grupos P, R, Q, X, T o un mesógeno) puede variar de 1 a 500 enlaces (los de los átomos intermedios inclusive). Se debería entender que cuando se discute la longitud lineal del grupo de unión, un experto habitual en la materia entenderá que la longitud del grupo de unión se puede calcular determinando la longitud de cada uno de los enlaces de la secuencia lineal y la distancia ocupada por los diversos átomos intermedios en la secuencia lineal del grupo de unión y totalizando los valores. En ciertas realizaciones, la secuencia lineal más larga de enlaces puede ser de al menos 25 enlaces entre los grupos unidos. En otras realizaciones, la secuencia lineal más larga de enlaces puede ser de al menos 30 enlaces. En aún otras realizaciones, la secuencia lineal más larga de enlaces puede ser de al menos 50 en enlaces. Se ha determinado que, en ciertas realizaciones, un grupo de unión L con al menos 25 enlaces mejora diversos beneficios del compuesto que contiene mesógeno resultante. Por ejemplo, un grupo de unión de al menos 25 enlaces puede mejorar la solubilidad de los aditivos, tal como los compuestos fotocrómicos, en las composiciones que comprenden los compuestos que contienen mesógeno; puede proporcionar propiedades de alineación más rápidas o mejoradas de las composiciones que comprenden los compuestos que contienen mesógeno; y/o puede disminuir la viscosidad de una composición que comprende el compuesto que contiene mesógeno.

Cada grupo L se puede elegir independientemente en cada aparición, igual o diferente, entre un enlace sencillo y los grupos que se han definido anteriormente. De acuerdo con los diversos, "w" puede estar representado por un número entero de 1 a 26, "y" puede estar representado por un número entero de 2 a 25, y "z" es 1 o 2. Se debería observar que cuando aparece más de un grupo L en una secuencia, por ejemplo en la estructura (L)_v o (L)_w en la que "y" y/o "w" es un número entero mayor de 1, entonces los grupos L adyacentes pueden tener o no tener la misma estructura. Es decir, por ejemplo, en un grupo de unión que tiene la estructura -(L)₃- o -L-L-L (es decir, en la que "y" o "w" es 3), cada grupo -L- se puede elegir independientemente entre cualquiera de los grupos L indicados anteriormente y los grupos -L- adyacentes pueden tener o no tener la misma estructura. Por ejemplo, en una realización ejemplar, -L-L-puede representar -alquileno (C₁-C₃₀)-alquileno (C₁-C₃₀)-alquileno (C₁-C₃₀)- (es decir, en la que cada aparición de -L- está representada por un alquileno (C₁-C₃₀), en la que cada grupo alquileno (C₁-C₃₀) adyacente puede tener un número de carbonos igual o diferente en el grupo alquileno). En otra realización ejemplar, -L-L-L- puede representar -arileno-alquilen (C₁-C₃₀)sililo-alquilen (C₁-C₃₀)oxi- (es decir, en la que cada aparición de -L- difiere de los grupos -L- adyacentes). Por lo tanto, se debería entender que la estructura de (L)_v o (L)_w cubre todas las posibles combinaciones de las diversas secuencias de los grupos de unión -L-, incluyendo en las que algunos o todos los grupos -L- adyacentes son iguales y en las que todos los grupos -L- adyacentes son diferentes, con la condición de que ninguno de dos grupos arileno estén unidos por un enlace sencillo.

Aún por referencia a la Fórmula I, el grupo R representa un grupo terminal como se ha definido anteriormente.

Por referencia adicional a la Fórmula I, en ciertas realizaciones los grupos Mesógeno-1 y Mesógeno-2 son cada uno independientemente un grupo de cristal líquido de tipo calamítico rígido, un grupo de cristal líquido de tipo banana rígida, o un grupo de cristal líquido de tipo discótico rígido. Las estructuras para Mesógeno-1 y Mesógeno-2 pueden ser cualquier grupo mesogénico adecuado conocido en la técnica, por ejemplo, cualquiera de los que se indican en Demus et al., "Flüssige Kristalle in Tabellen," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974 o "Flüssige Kristalle in Tabellen II," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984. Además, de acuerdo con ciertas realizaciones, los grupos Mesógeno-1 y Mesógeno-2 pueden tener independientemente una estructura representada por:

$$-[S^{1}]_{c}-[G^{1}-[S^{2}]_{d}]_{d'}-[G^{2}-[S^{3}]_{e}]_{e'}-[G^{3}-[S^{4}]_{f}]_{f'}-S^{5}-$$

En ciertas realizaciones, la estructura del mesógeno anterior se define adicionalmente de modo que cada grupo G¹, G², y G³ se pueda elegir independientemente en cada aparición entre: un grupo divalente elegido entre: un grupo aromático sin sustituir o sustituir o

sustituido, y las mezclas de los mismos, en los que los sustituyentes se elige en entre: tiol, amida, hidroxialquilo (C_1 - C_{18}), isocianatoalquilo (C_1 - C_{18}), acriloiloxi, acriloiloxialquilo (C_1 - C_{18}), halógeno, alcoxi C_1 - C_{18} , poli(alcoxi C_1 - C_{18}), amino, aminoalquileno (C_1 - C_{18}), alquil (C_1 - C_{18}) amino, di-alquil (C_1 - C_{18}) amino, alquilo C_1 - C_{18} , alqueno C_2 - C_{18} , alquino C_2 - C_{18} , alquil (C_1 - C_{18})), alcoxi (C_1 - C_{18}), alcoxi (C_1 - C_{18}) acarbonilo, alquil (C_1 - C_{18}) carbonato de alquilo C_1 - C_{18}), alcoxi (C_1 - C_{18}), amino, di-(perfluoroalquil (C_1 - C_{18})) amino, acetilo C_1 - C_{18} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , cicloalcoxi C_3 - C_{10} , isocianato, amido, ciano, nitro, un grupo alquilo C_1 - C_{18} de cadena lineal o ramificado que está monosustituido con ciano, halo, o alcoxi C_1 - C_{18} , o polisustituido con halo, y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas: -M(T)(T)(T) y -M(T)(T)(T), en las que T0 se elige entre aluminio, antimonio, tantalio, titanio, circonio y silicio, T1 se elige entre radicales organofuncionales, radicales hidrocarburo, radicales hidrocarburo alifático y radicales hidrocarburo aromático organofuncionales, y t es la valencia de T0. Además, en la estructura mesogénica, "c", "e", y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de T1 a suma de T2 y "f" son cada uno independientemente un número entero de T3 a condición de que la suma de T3 y "f" son cada uno independientemente un número entero de T3 y se puede elegir independientemente en cada aparición entre una unidad espaciadora elegida entre:

(A) $-(CH_2)_{g^-}$, $-(CF_2)_{h^-}$, $-Si(CH_2)_{g^-}$ o $-(Si(CH_3)_2O)_{n^-}$, en las que "g" se elige independientemente en cada aparición entre 1 y 20 y "h" es un número entero de 1 a 16 inclusive;

(B) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')₂-C(Z')₂-, o un enlace sencillo, en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo C_1 - C_6 , y Z' se elige independientemente en cada aparición entre alquilo, cicloalquilo y arilo C_1 - C_6 ; o

(C) -O-, -C(O)-, -C \equiv C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O- o un resto alquileno C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificado, estando dicho resto alquileno C₁-C₂₄ sin sustituir, monosustituido con ciano o halo, o polisustituido con halo;

con la condición de que cuando dos unidades espaciadoras que comprenden heteroátomos están unidas entre sí, las unidades espaciadores se unan de modo que los heteroátomos no estén unidos directamente entre sí y cuando S_1 y S_5 están unidos a otro grupo, se unan de modo que los heteroátomos no estén unidos directamente entre sí.

De acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan presente documento, en la estructura del mesógeno anterior, "c", "d", "e", y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de 1 a 20, inclusive; y "d'", "e'" y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 1. De acuerdo con otras realizaciones que se desvelan en el presente documento, "c", "d", "e", y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y "d'", "e'" y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 2. De acuerdo con aún otras realizaciones que se desvelan en el presente documento, "c", "d", "e", y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y "d'", "e" y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 3. De acuerdo con otras realizaciones más que se desvelan en el presente documento, "c", "d", "e", y "f" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y "d'", "e" y "f'" se pueden elegir cada uno independientemente entre un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; y "d'", "e" y "f'" se pueden elegir cada uno independientemente entre 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que la suma de d' + e' + f' sea al menos 1.

Finalmente, por referencia a la Fórmula I, la estructura del compuesto que contiene mesógeno en las diversas realizaciones de la presente divulgación requiere que el grupo X esté representado por la estructura

y "w" es 1, "y" es un número entero de 2 a 25, y "z" es 1.

10

15

20

25

60

De acuerdo con la presente invención, el compuesto que contiene bi-mesógeno funcional puede tener una estructura representada por la Fórmula I, en la que el grupo X está representado por

$$-(L)_y$$
 Mesógeno-2 $-(L)_w$ $-T$

55 "w" es 1, "y" es un número entero de 2 a 25, y "z" es 1.

De acuerdo con diversas realizaciones, el compuesto que contiene mesógeno de la presente divulgación, como se representa por la Fórmula I, puede ser un monómero de cristal líquido. Como se usa en el presente documento, el término "monómero de cristal líquido" significa un compuesto monomérico que puede presentar propiedades de cristal líquido en el estado monomérico y/o en el estado polimérico. Es decir, el monómero de cristal líquido puede

presentar propiedades de cristal líquido por sí mismo y/o después de haber sido incorporado en un polímero o copolímero para formar un PCL. Un experto en la materia reconocerá que cuando el compuesto de mesógeno está en estado polimérico, se ha hecho reaccionar con otros monómeros y/o comonómeros para formar el polímero y es por lo tanto un resto de monómero de cristal líquido.

Por lo tanto, realizaciones de la presente divulgación también contemplan un polímero o copolímero que comprende los compuestos que contienen mesógeno o restos de los mismos de acuerdo con las diversas realizaciones que se describen en el presente documento. Por ejemplo, de acuerdo con una realización, el polímero o copolímero puede comprender el compuesto que contiene mesógeno, tal como un compuesto monomérico que se suspende o se mezcla en la composición de polímero o de copolímero. En otra realización, el polímero o copolímero puede comprender un resto del compuesto que contiene mesógeno. De acuerdo con un ejemplo, el resto del compuesto que contiene mesógeno se puede incorporar a la estructura polimérica, por ejemplo, como parte del esqueleto polimérico, o como un monómero incorporado al esqueleto y formar una cadena lateral fuera del esqueleto. En otro ejemplo, el resto del compuesto que contiene mesógeno se puede haber hecho reaccionar con otro reactivo (formando de ese modo el resto) y el producto de esa reacción se puede suspender o mezclar en el polímero o copolímero.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

60

De acuerdo con ciertas realizaciones, las composiciones de polímero que comprenden los compuestos que contienen mesógeno o restos de los mismos, como se describen en el presente documento, pueden ser polímeros de cristal líquido. Por ejemplo, los PCL pueden ser un PCL anisotrópico, un PCL isotrópico, un PCL termotrópico o un PCL liotrópico. En diversas realizaciones, los PCL pueden presentar al menos una de una fase nemática, una fase esméctica, una fase nemática quiral (es decir, una fase colestérica), una fase discótica (incluyendo discótica quiral), una fase cúbica discontinua, una fase hexagonal, una fase cúbica bicontinua, una fase lamelar, una fase columnar hexagonal inversa, o una fase cúbica inversa. Además, en ciertos PCL de la presente divulgación, los monómeros de CL o los restos de los mismos pueden experimentar la transición de una fase a otra, por ejemplo, en respuesta a energía térmica o radiación actínica.

La presente divulgación proporciona un monómero de cristal líquido de bi-mesógeno representado por la estructura de acuerdo con la Fórmula IV.

$$P-(L)$$
 Mesógeno-1 $(L)_w$ Mesógeno-2 (L) (IV)

De acuerdo con estas realizaciones, cada grupo P de la Fórmula IV puede ser independientemente un grupo reactivo tal como los que se exponen en el listado de P se ha descrito el presente documento y que incluyen los grupos P que comprenden grupos polimerizables, una pluralidad de grupos reactivos, o precursores de polimerización por metátesis de apertura de anillo. El grupo Q puede ser independientemente cualquiera de los grupos indicados para el grupo Q en el presente documento. Además, en la Fórmula IV o V, el grupo (L) se puede elegir independientemente en cada aparición, que pueden ser igual o diferente, entre el listado de grupos (L) posibles que se ha expuesto el presente documento. En la Fórmula IV o V, cada grupo R se puede seleccionar independientemente entre el listado de grupos R posibles que se ha expuesto el presente documento. Los componentes de mesógeno de la Fórmula IV o V pueden tener grupos de cristal líquido de tipo calamítico rígido, grupos de cristal líquido de tipo banana rígida, grupos de cristal líquido de tipo discótico rígido o una combinación de los mismos. Por lo tanto, el Mesógeno-1 y el Mesógeno-2 de la Fórmula IV o V se pueden seleccionar independientemente entre las estructuras de mesógeno que se exponen en el presente documento incluyendo las que tienen la estructura:

$$-[S^1]_c - [G^1 - [S^2]_d]_{d'} - [G^2 - [S^3]_e]_{e'} - [G^3 - [S^4]_f]_{f'} - S^5 -$$

como se define adicionalmente en el presente documento. Además, en las Fórmulas IV y V, "w" puede ser un número entero que varía de 2 a 25.

De acuerdo con las diversas realizaciones de los compuestos que contienen mesógeno que se desvelan en el presente documento, la estructura del compuesto que contiene mesógeno, como se representa mediante la Fórmula IV como se describe en detalle el presente documento, se puede diseñar para que incluya un grupo de unión flexible largo entre una o más partes del compuesto. Por ejemplo, en las diversas estructuras de los compuestos que contienen mesógeno que se desvelan en el presente documento, los grupos de unión $-(L)_{y^-}$ y/o $-(L)_{w^-}$ y en ciertos casos el grupo -(L)- (por ejemplo, cuando -(L)- comprende al menos 25 enlaces lineales) pueden ser un grupo de unión flexible largo que comprende una secuencia lineal larga de enlaces químicos, que varía de 25 a 500 enlaces químicos de longitud, entre los dos grupos unidos por el grupo de unión. En ciertas realizaciones los grupos de unión pueden comprender una secuencia lineal larga de enlaces químicos que varía de 30 a 500 enlaces químicos de longitud entre los dos grupos. En otras realizaciones los grupos de unión pueden comprender una secuencia lineal larga de enlaces químicos de longitud entre los dos grupos. Como se usa con respecto al grupo de unión, los enlaces químicos de la secuencia lineal entre los grupos unidos por el grupo de

ES 2 432 069 T3

unión pueden ser enlaces químicos covalentes o covalentes polares, tales como enlaces σ covalente o covalente polar y también pueden incluir uno o más enlaces π (aunque los enlaces π no se incluyen cuando se calcula la longitud de enlaces químicos en la secuencia lineal). Además, los expertos en la materia entenderán que el grupo de unión también comprende los átomos intermedios a través de los que se asocia la secuencia lineal de enlaces.

Como se describirá con mayor detalle el presente documento, se cree que uno o más grupos de unión flexibles de los compuestos que contienen mesógeno que se desvelan en el presente documento imparten ciertas características deseables al compuesto y a las composiciones, tales como composiciones curadas, formadas a partir del mismo. Por ejemplo, sin el deseo de quedar limitado por ninguna interpretación, se cree que uno o más grupos de unión flexibles del compuesto que contiene mesógeno o de un resto del mismo pueden dar como resultado composiciones curadas preparadas a partir del mismo que tienen una estructura "más blanda". Como se usa en el presente documento, por referencia al carácter de las composiciones curadas, tales como PCL, capas, revestimientos, y artículos revestidos preparados a partir de los compuestos, el término "más blando" se refiere a composiciones que exhiben una microdureza de Fischer habitualmente menor de 150 N/mm², por ejemplo, de 0 a 149,9 N/mm². Las composiciones curadas que tienen una estructura más blanda pueden presentar características deseadas o mejoradas, por ejemplo, carácter de CL mejorado, rendimiento fotocrómico mejorado, y rendimiento dicroico mejorado. Por ejemplo, para composiciones curadas tales como un polímero, un copolímero o mezclas de (co)polímeros, puede ser deseable tener segmentos o componentes duros y blandos en el polímero. El concepto de que los polímeros curados pueden estar compuestos por segmentos o componentes duros y blandos se conoce en la técnica (véase, por ejemplo, "Structure-Property-Relationship in Polyurethanes", Polyurethane Handbook, G. Oertel, editor, 2ª ed. Hanser Publishers, 1994, pp 37-53). Habitualmente el segmento o componente duro incluye una región cristalina o semicristalina en la estructura del polímero curado, mientras que el segmento o componente blando incluye una región más amorfa, no cristalina o gomosa. En ciertas realizaciones, la contribución de la estructura de un componente o resto de monómero de un polímero a la dureza o blandura del polímero resultante se puede determinar, por ejemplo, midiendo la microdureza de Fischer del polímero curado resultante. Las propiedades físicas de los polímeros derivan de su estructura molecular y se determinan por elección de los bloques de construcción, por ejemplo, la elección del monómero y otros reactivos, aditivos, la proporción de segmentos duros y blandos, y las estructuras supramoleculares producidas por las interacciones atómicas entre las cadenas de polímero. Se describen materiales y métodos para la preparación de polímeros tales como poliuretanos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a ed., 1992, Vol. A21, páginas 665-716.

Por ejemplo, en los materiales fotocrómicos y/o dicroicos y en las capas y revestimientos curados que se describen en el presente documento, se cree que los segmentos o componentes blandos del material polimérico o de las capas y revestimientos curados pueden proporcionar una mejora del entorno de solubilización para que el compuesto o compuestos fotocrómicos, fotocrómicos dicroicos, y/o dicroicos se transformen reversiblemente de un primer estado a un segundo estado, mientras que los segmentos o componentes duros del material o revestimiento polimérico proporcionan integridad estructural para el material o revestimiento y/o evitar la migración de los compuestos transformables. En una aplicación para los materiales fotocrómicos y/o dicroicos, el equilibrio de componentes blandos y duros en el polímero puede conseguir beneficios deseados en un material curado o capa o revestimiento curado adecuado, es decir, un material, capa, o revestimiento que tiene una microdureza de Fischer que varía de 0 a 150 N/mm² que también exhibe buenas características de respuesta fotocrómica y/o dicroica. En otra aplicación, el material fotocrómico y/o dicroico se puede localizar en un material polimérico curado que tiene una microdureza de Fischer menor de 60 N/mm², por ejemplo de 0 a 59,9 N/mm², o como alternativa de 5 a 25 N/mm², y estar revestido con o contenido dentro de un material polimérico más duro que proporciona resistencia estructural. En una aplicación adicional, el material fotocrómico y/o dicroico ya puede estar en un material polimérico blando tal como una cáscara polimérica blanda que se podría incorporar a un revestimiento o material polimérico duro, por ejemplo, un material que tiene una microdureza de Fischer mayor de 150 N/mm², por ejemplo 200 N/mm² o incluso superior.

En otras realizaciones, las composiciones de CL pueden comprender además un polímero de cristal líquido, incluyendo, por ejemplo, un PCL curado. El polímero de cristal líquido puede comprender un resto de un primer monómero de cristal líquido, en el que el resto del primer monómero de CL es el resto del compuesto que contiene mesógeno representado por la estructura de la Fórmula I como se define en el presente documento. En realizaciones específicas, el PCL puede ser un copolímero en el que el copolímero que comprende el resto del compuesto que contiene mesógeno en el que el resto del compuesto que comprende mesógeno se incorpora al copolímero, por ejemplo, como un resto de comonómero. Es decir, en ciertas realizaciones, el resto del compuesto que contiene mesógeno se puede incorporar a la cadena principal del copolímero (es decir la cadena principal del resto se incorpora completamente en la cadena principal del copolímero) o en otras realizaciones, el resto del compuesto que contiene mesógeno se puede incorporar al copolímero como cadena lateral fuera de la cadena principal (por ejemplo, el resto se puede unir a la cadena principal mediante el grupo reactivo P, siendo la parte restante del resto una cadena lateral de la cadena principal de copolímero). En diversas realizaciones, en las que el resto del compuesto que contiene mesógeno, como se representa mediante la Fórmula I, se incorpora a la cadena principal del copolímero, el grupo X puede estar representado por -(L)-Q, P está representado por el grupo Q, "w" es 1, y "z" es 1.

60

5

10

15

20

30

35

40

45

50

55

Se han desarrollado métodos sintéticos generales para sintetizar los armazones de los compuestos que contienen mesógeno representados por la Fórmula IV.

Por referencia a las Figuras 1 y 2, los compuestos que contienen bi-mesógeno que tienen estructuras que corresponden a la Fórmula IV se pueden sintetizar a partir de ácidos hidroxicarboxílicos que están disponibles en el mercado o se preparan fácilmente en el laboratorio. De acuerdo con estas Figuras, la parte de bi-mesógeno del compuesto se incorpora en la última parte de la ruta sintética. La Figura 3 ilustra un enfoque para la formación del enlace entre los grupos hidroxilo libres de la parte del engarce con un armazón de mesógeno sustituido con hidroxi para formar una estructura de acuerdo con la Fórmula IV. Este enfoque utiliza un proceso de acoplamiento de tipo Mitsunobu para formar uniones éter en la estructura que contiene el mesógeno.

10

15

En realizaciones específicas, el polímero puede ser un copolímero en bloque o no en bloque que comprende el resto del compuesto que contiene mesógeno incorporado al copolímero. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el polímero puede ser un copolímero en bloque que comprende el resto del compuesto que contiene mesógeno incorporado al copolímero, por ejemplo en forma de un resto incorporado a la cadena principal del copolímero o como una cadena lateral fuera de la cadena principal del copolímero. En ciertas realizaciones, el copolímero en bloque puede comprender bloques duros y bloques blandos. De acuerdo con estas realizaciones, el compuesto que contiene mesógeno se puede incorporar al bloque duro, al bloque blando, o tanto al bloque duro como al bloque blando. En otras realizaciones, el compuesto que contiene mesógeno puede estar disuelto (pero no incorporado) en uno de los bloques del copolímero en bloque, tal como, por ejemplo, en el bloque duro o en el bloque blando. En otras realizaciones, el polímero puede ser un copolímero no en bloque (es decir, un copolímero que no tiene grandes bloques de restos de monómero específicos), tal como un copolímero aleatorio, un copolímero alternante, copolímeros periódicos, y copolímeros estadísticos. Por ejemplo, uno o ambos de los restos de comonómero del copolímero puede ser el compuesto que contiene mesógeno, como se describe en el presente documento. La presente divulgación también pretende cubrir copolímeros de más de dos tipos diferentes de restos de comonómero.

25

30

20

De acuerdo con realizaciones particulares, el PCL curado puede ser un polímero "blando" o "duro", como se define el presente documento. Por ejemplo, en ciertas realizaciones el PCL puede tener una microdureza de Fischer de menos de 0 a 200 N/mm². En otras realizaciones, el PCL puede tener un número medio de al menos 20 enlaces entre las reticulaciones adyacentes intra o inter-hebra de un esqueleto de polímero. Es decir, en una secuencia lineal de enlaces de un esqueleto de polímero, existe al menos una secuencia lineal de 20 enlaces entre una reticulación y la siguiente reticulación adyacente. Sin el deseo de quedar limitado por ninguna interpretación, se cree que cuando las reticulaciones intra o inter-hebra del esqueleto de un polímero, tal como un PCL curado que se describe en el presente documento, están alejadas, por ejemplo, al menos 20 enlaces, las hebras del polímero resultante son más flexibles y el polímero resultante tiene características "más blandas". Como se describe en el presente documento, un polímero con características "blandas" puede ser deseable en ciertas aplicaciones, tales como aplicaciones oftálmicas, por ejemplo, aplicaciones fotocrómicas.

35

40

45

50

55

En ciertas realizaciones de las composiciones de CL de la presente divulgación, las composiciones de CL pueden comprender adicionalmente además del al menos uno de un compuesto fotocrómico, un compuesto dicroico o un compuesto fotocrómico-dicroico; un material fotosensible, un material no fotosensible, y uno o más aditivos. De acuerdo con estas realizaciones, el uno o más aditivos pueden ser un cristal líquido, un aditivo de control de las propiedades de cristal líquido, un material óptico no lineal, un colorante, un estimulador de alineación, un potenciador cinético, un fotoiniciador, un iniciador térmico, un tensioactivo, un inhibidor de la polimerización, un disolvente, un estabilizador de luz, un estabilizador térmico, un agente de liberación de molde, un agente de control de reología, un gelificador, un agente de nivelación, un secuestrador de radicales libres, un agente de acoplamiento, un aditivo de control de inclinación, un material polimérico en bloque o no en bloque, o un estimulador de adhesión. Como se usa en el presente documento, el término "compuestos fotocrómicos" incluye materiales fotocrómicos térmicamente reversibles y materiales fotocrómicos no térmicamente reversibles, que generalmente son capaces de convertirse de un primer estado, por ejemplo un "estado transparente", a un segundo estado, por ejemplo un "estado coloreado", en respuesta a radiación actínica, y volver al primer estado en respuesta a energía térmica y radiación actínica, respectivamente. Como se usa en el presente documento, el término "fotocrómico" significa que tiene un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Como se usa en el presente documento, "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como radiación ultravioleta y visible, que es capaz de causar una respuesta. Como se usa en el presente documento, el término "dicroico" significa la capacidad de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra. Como se usa en el presente documento, el término "material fotosensible" incluye materiales que responden física o químicamente a la radiación electromagnética, tales como, por ejemplo, materiales fosforescentes o materiales fluorescentes. Como se usa en el presente documento, el término "materiales no fotosensibles" incluye materiales que no responden a la radiación electromagnética, tales como colorantes de tinte fijo o materiales termocrómicos.

!

60

De acuerdo con algunas realizaciones, el compuesto fotocrómico puede comprender un grupo fotocrómico elegido entre un pirano térmicamente o no térmicamente reversible, una oxazina térmicamente o no térmicamente reversible, o una fulgida térmicamente o no térmicamente reversible. También se incluyen materiales fotocrómicos inorgánicos. Como se usa en el presente documento, el término "no térmicamente reversible" significa adaptado para cambiar que un primer estado a un segundo estado en respuesta a radiación actínica, y volver al primer estado en respuesta

a radiación actínica.

10

15

20

35

40

45

50

55

60

65

Ejemplos de piranos fotocrómicos térmicamente reversibles entre los que se puede elegir el compuesto fotocrómico y que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen benzopiranos, naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, naftopiranos condensados con indeno, tales como los que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 5.645.767 de la col. 2, línea 16 a la col. 12, línea 57, y naftopiranos condensados con compuestos heterocíclicos, tales como los que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.723.072 de la col. 2, línea 27 a la col. 15, línea 55, 5.698.141 de la col. 2, línea 11 a la col. 19, línea 45, 6.153.126 de la col. 2, línea 26 a la col. 8, línea 60, y 6.022.497 de la col. 2, línea 21 a la col. 11, línea 46; espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantropiranos; quinopiranos; fluoroantenopiranos; espiro(indolina)quinopiranos y espiro(indolina)naftopiranos, espiro(indolina)quinopiranos y espiro(indolina)piranos. Ejemplos más específicos de naftopiranos y de sustancias fotocrómicas orgánicas complementarias se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 5.658.501 de la col. 1, línea 64 a la col. 13, línea 17. También se describen espiro(indolina)piranos en el texto, Techniques in Chemistry, Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley y Sons, Inc., Nueva York, 1971.

Ejemplos de oxazinas fotocrómicas térmicamente reversibles entre las que se pueden elegir los compuestos fotocrómicos y que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen benzoxazinas, naftoxazinas, y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolina)naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)fluorantenoxazina, y espiro(indolina)quinoxazina.

Ejemplos de fulgidas fotocrómicas térmicamente reversibles entre las que se pueden elegir los compuestos fotocrómicos y que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen: fulgimidas, y las 3-furil y 3-tienil fulgidas y fulgimidas, que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 4.931.220 de la columna 2, línea 51 a la columna 10, línea 7, y las mezclas de cualquiera de los materiales/compuestos fotocrómicos mencionados anteriormente. Ejemplos de compuestos fotocrómicos no térmicamente reversibles entre los que se pueden elegir los compuestos fotocrómicos y que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los compuestos fotocrómicos que se desvelan en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005/0004361 en los párrafos [0314] a [0317].

En ciertas realizaciones, el compuesto fotocrómico puede ser un compuesto fotocrómico inorgánico. Ejemplos adecuados incluyen cristalitas de haluros de plata, haluros de cadmio y/o haluros de cobre. Se pueden preparar otros ejemplos de materiales fotocrómicos inorgánicos mediante la adición de europio(II) y/o cerio(II) a un vidrio mineral, tal como un vidrio de soda-sílice. De acuerdo con una realización, los materiales fotocrómicos inorgánicos se pueden añadir a vidrio fundido y formarse en partículas que se incorporan a las composiciones de la presente divulgación para formar micropartículas que comprenden tales partículas. Las partículas de vidrio se pueden formar mediante cualquiera de los diversos métodos conocidos en la técnica. Se describen adicionalmente materiales fotocrómicos inorgánicos adecuados en Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed., volumen 6, páginas 322-325.

Otras realizaciones de las composiciones pueden comprender un material fotosensible, incluyendo colorantes luminiscentes, tales como un colorante fosforescente o un colorante fluorescente. Como conocen los expertos en la materia, después de su activación los colorantes fosforescentes y los colorantes fluorescentes emiten radiación visible cuando un átomo o molécula pasa de un estadio electrónico superior a uno inferior. Una diferencia entre los dos tipos de colorantes es que, después de la exposición a la radiación, la emisión de luminiscencia del colorante fluorescente ocurre mucho antes que la del colorante fosforescente.

Se pueden usar colorantes fluorescentes conocidos por los expertos en la materia como materiales fotosensibles en diversas realizaciones de la presente divulgación. Para un listado de diversos colorantes fluorescentes, véase, Haugland, R. P., Molecular Probes Handbook for Fluorescent Probes and Research Chemicals, 6ª ed., 1996. Ejemplos de colorantes fluorescentes incluyen antracenos tetracenos, pentacenos, rodaminas, benzofenonas, cumarinas, fluoresceínas, perilenos, y las mezclas de los mismos.

Se pueden usar colorantes fosforescentes conocidos por los expertos en la materia como materiales fotosensibles en diversas realizaciones de la presente divulgación. Ejemplos adecuados de colorantes fosforescentes incluyen, complejos metal-ligando tales como tris(2-fenilpiridina)iridio [lr(ppy)₃] y 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirin platino(II) [PtOEP]; y colorantes orgánicos tales como eosina (2',4',5',7'-tetrabromofluoresceína), 2,2'-bipiridina y ertrosina (2',4',5',7'-tetrayodofluoresceína).

Ejemplos de materiales no fotosensibles adecuados para su uso en las composiciones de la presente divulgación incluyen colorantes de tinte fijo. Ejemplos de colorantes de tinte fijo adecuados pueden incluir colorantes de nitrobenceno, colorantes azo, colorantes de antraquinona, colorantes de naftoquinona, colorantes de benzoquinona, colorantes de fenotiazina, colorantes indigoides, colorantes de xanteno, colorantes de fenantridina, colorantes de

ftalocianina y colorantes derivados de triarilmetano. Estos colorantes de tinte fijo se pueden usar solos o como mezclas con otros colorantes de tinte fijo u otros compuestos cromóforos (tales como compuestos fotocrómicos).

Ejemplos adecuados de colorantes que se usan con otros productos químicos adecuados para preparar materiales termocrómicos incluyen fenilmetanos y fluoranos sustituidos, tales como 3,3'-dimetoxifluorano (amarillo); 3-cloro-6-fenilaminofluorano (naranja); 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano (bermellón); 3-dietil-7,8-benzofluorano (rosa); lactona Violeta Cristal (azul); 3,3',3"-tris(p-dimetilaminofenil)ftalida (azul violáceo); lactona Verde Malaquita (verde); 3,3-bis(p-dimetilaminofenil)ftalida (verde); 3-dietilamino-6-metil-7-fenilaminofluorano (negro), indolil ftalidas, espiropiranos, cumarinas, fulgidas, etc. Además, los materiales termocrómicos también pueden incluir cristales líquidos colestéricos y mezclas de cristales líquidos colestéricos y cristales líquidos nemáticos.

10

15

20

25

45

50

55

60

De acuerdo con una realización específica, el compuesto fotocrómico puede comprender al menos dos grupos fotocrómicos, en la que los grupos fotocrómicos se unen entre sí a través de grupos sustituyentes de unión de los grupos fotocrómicos individuales. Por ejemplo, los grupos fotocrómicos pueden ser grupos fotocrómicos polimerizables o grupos fotocrómicos que se adaptan para ser compatibles con un material anfitrión ("grupo fotocrómico compatibilizado"). Ejemplos de grupos fotocrómicos polimerizables que se pueden elegir y que son útiles junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 6.113.814 de la columna 2, línea 24 a la columna 22, línea 7. Ejemplos de grupos fotocrómicos compatibilizados que se pueden elegir y que son útiles junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 6.555.028 de la columna 2, línea 40 a la columna 24, línea 56.

Otros grupos fotocrómicos y grupos fotocrómicos complementarios adecuados se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos 6.080.338 de la columna 2, línea 21 a la columna 14, línea 43; 6.136.968 de la columna 2, línea 43 a la columna 20, línea 67; 6.296.785 de la columna 2, línea 47 a la columna 31, línea 5; 6.348.604 de la columna 3, línea 26 a la columna 17, línea 15; 6.353.102 de la columna 1, línea 62 a la columna 11, línea 64; y 6.630.597 de la columna 2, línea 16 a la columna 16, línea 23.

Como se ha indicado anteriormente, en ciertas realizaciones el compuesto fotocrómico puede ser un pirano fotocrómico. De acuerdo con estas realizaciones, el compuesto fotocrómico puede estar representado por la Fórmula IX:

Por referencia a la Fórmula IX, A es un anillo aromático sustituido o sin sustituir o un anillo aromático condensado sustituido o sin sustituir elegido entre: nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto condensado con indeno, nafto condensado con heterocíclico, y benzo condensado con heterocíclico. De acuerdo con estas realizaciones, los sustituyentes posibles en el anillo aromático o aromático condensado se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.458.814; 5.466.398; 5.514.817; 5.573.712; 5.578.252; 5.637.262; 5.650.098; 5.651.923; 5.698.141; 5.723.072; 5.891.368; 6.022.495; 6.022.497; 6.106.744; 6.149.841; 6.248.264; 6.348.604; 6,736.998; 7.094.368, 7.262.295 y 7.320.826. De acuerdo con la Fórmula IX, "i" puede ser el número de sustituyentes R' unidos al anillo A, y puede variar de 0 a 10. Además, por referencia a la Fórmula IX, B y B' pueden representar cada uno independientemente un grupo elegido entre:

- un grupo metalocenilo (tal como los que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2007/0278460 en los párrafos [0008] a [0036]);

- un grupo arilo que está monosustituido con un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización (tal como los que se discuten en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2007/0278460 en los párrafos [0037] a [0059]);

9-julolidinilo, un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido elegido entre fenilo y naftilo, un grupo heteroaromático sin sustituir, mono o disustituido elegido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, en los que los sustituyentes del grupo arilo y heteroaromático son cada uno independientemente:

hidroxi, arilo, mono- o di-alcoxiarilo (C_1-C_{12}) , mono- o di-alquilarilo (C_1-C_{12}) , haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , cicloalquiloxi C_3-C_7 alquilo (C_1-C_{12}) , cicloalquiloxi C_3-C_7 alcoxi (C_1-C_{12}) , arilalquilo (C_1-C_{12}) , ariloxialquilo (C_1-C_{12}) , ariloxialquilo (C_1-C_{12}) , mono- o di-alquilo (C_1-C_{12}) , ariloxialquilo (C_1-C_{12}) , mono- o di-alquilo (C_1-C_{12}) , ariloxialquilo (C_1-C_{12}) , mono- o di-alquilo (C_1-C_{12}) , arilalquilo (C_1-C_{12}) , ariloxialquilo (C_1-C_{12}) , mono- o di-alquilo (C_1-C_{12}) , arilalquilo (C_1-C_{12}) , arilalquilo (C_1-C_1) , arilalquilo (C_1-C_1) 0, arilalquilo (C_1-C_1) 1, arilalquilo (C_1-C_1) 2, arilalquilo (C_1-C_1) 3, arilalquilo (C_1-C_1) 4, arilalquilo (C_1-C_1) 5, arilalquilo (C_1-C_1) 6, arilalquilo (C_1-C_1) 7, arilalquilo (C_1-C_1) 8, arilalquilo (C_1-C_1) 9, arilal

piperazino, N-alquilo (C₁-C₁₂) piperazino, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidino, alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁- C_{12} , monoalcoxi (C_1-C_{12}) alquilo (C_1-C_{12}) , acriloxi, metacriloxi, halógeno o $-C(=O)R^1$, en el que R^1 representa un grupo, tal como, -OR², -N(R³)R⁴, piperidino o morfolino, en los que R² representa un grupo, tal como, alilo, alquilo C₁-C₆, fenilo, fenilo monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilo monosustituido con alcoxi (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆ alquilo (C₂-C₄) o haloalquilo C₁-C₆, y R³ y R⁴ representan cada uno independientemente un grupo, tal como, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₇ o un fenilo sustituido o sin sustituir, en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; un grupo sin sustituir o monosustituido elegido entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidino, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en los que dichos sustituyentes son cada uno independientemente alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo o halógeno; un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -(CH₂)₋, -(CH₂)_k- o -[O-(CH₂)_k]_a-, en los que "k" representa un número entero que varía de 2 a 6 y "q" representa un número entero que varía de 1 a 50, y en los que el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocrómico:

un grupo representado por:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

$$\begin{bmatrix} R^{\frac{1}{2}} \end{bmatrix}_{j}^{W} \begin{bmatrix} R^{6} \\ R^{7} \end{bmatrix}$$

en los que W representa un grupo, tal como, -CH₂- u oxígeno; Y representa un grupo, tal como oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando Y representa nitrógeno sustituido, W represente -CH₂-, siendo los sustituyentes del nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o acilo C₁-C₁₂; cada R⁵ representa independientemente un grupo, tal como alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxi o halógeno; R⁶ y R⁷ representan cada uno independientemente un grupo, tal como hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂; y "j" representa un número entero que varía de 0 a 2; o

un grupo representado por:

en el que R^8 representa un grupo, tal como hidrógeno o alquilo C_1 - C_{12} , y R^9 representa un grupo, tal como un naftilo, fenilo, furanilo o tienilo, sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho naftilo, fenilo, furanilo y tienilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} o halógeno. Como alternativa, B y B' pueden representar grupos que formen juntos un fluoren-9-ilideno o un fluoren-9-ilideno mono o disustituido, siendo cada uno de dichos sustituyentes del fluoren-9-ilideno independientemente alquilo C_1 - C_{12} , alcoxi C_1 - C_{12} o halógeno.

Además, por referencia a la Fórmula IX, R' puede ser un sustituyente en un anillo en la Fórmula IX, en la que si R' es un sustituyente en un carbono con hibridación sp³, cada R' se puede seleccionar independientemente entre: un grupo metalocenilo; un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización; perhaloalquilo (C_1-C_{10}) , un perhaloalquenilo (C_2-C_{10}) , un perhaloalquinilo (C_3-C_{10}) , un perhaloalcoxi (C_1-C_{10}) o un perhalocicloalquilo (C_3-C_{10}) ; un grupo representado por $-O(CH_2)_a(CJ_2)_bCK_3$, en el que K es un halógeno, J es hidrógeno o halógeno, "a" es un número entero que varía de 1 a 10; un grupo que contiene silicio representado por uno de

$$-Si = R^{10}$$
 R^{10}
 R^{10}
 R^{11}
 R^{12}
 R^{12}

ES 2 432 069 T3

en los que R¹⁰, R¹¹, y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀ o fenilo; hidrógeno, hidroxi, alquilo C₁-C₆, cloro, flúor, cicloalquilo C₃-C₇, alilo o haloalquilo C₁-C₆; morfolino, pipreridino, pirrolidino, un amino sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho amino son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo o naftilo; un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido elegido entre fenilo, naftilo, bencilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, dibenzofuranilo, carbazolilo o indolilo, en el que los sustituyentes del grupo arilo son cada uno independientemente halógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; -C(=0)R¹³, en el que R¹³ es hidrógeno, hidroxi, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, amino, mono o dialquilamino (C₁-C₆), morfolino, piperidino, pirrolidino, un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, un fenoxi sin sustituir, mono o disustituido, un fenilamino sin sustituir, mono o disustituido, en los que los sustituyentes de dicho fenilo, naftilo, fenoxi, y fenilamino son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; -OR¹⁴, en el que R¹⁴ es alquilo C₁-C₆, fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alcoxi (C_1-C_6) , alcoxi (C_1-C_6) alquilo (C_2-C_4) , cicloalquilo (C_3-C_7) , cicloalquilo (C_3-C_7) monosustituido con alquilo (C_1-C_4) , cloroalquilo (C_1-C_4) , cloroalquilo (C_1-C_6) , alilo o acilo (C_1-C_6) , alquilo (C_1-C_6) , en el que (C_1-C_6) , en e en el que R¹⁸ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, amino, mono- o di-alquilamino (C₁-C₆), un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, un fenoxi sin sustituir, mono o disustituido o un fenilamino sin sustituir, mono o disustituido, en los que los sustituyentes de dichos fenilo, naftilo, fenoxi y fenilamino son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; un fenilo 4-sustituido, siendo sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -(CH₂)-, -(CH₂)_k- o -[O-(CH₂)_k]_q-, en los que "k" es un número entero que varía de 2 a 6 y "q" es un número entero que varía de 1 a 50, y en los que el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocrómico; -CH(R¹⁹)₂, en el que R¹⁹ es -CN o -COOR²⁰, en el que R²⁰ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₇, fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alcoxi (C₁-C₆) o un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, en los que los sustituyentes de dicho fenilo y naftilo son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; -CH(R²¹)R²², en el que R²¹ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo y naftilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , y R^{22} es - $C(=0)QR^{23}$, $-C(=0)R^{24}$ o $-CH_2QR^{25}$, en los que R^{23} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_3 - C_7 , fenilalquilo C_1 - C_6 C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alcoxi (C₁-C₆) o un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, en los que los sustituyentes de dicho fenilo y naftilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 , R^{24} es hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , amino, monoalquilamino (C_1 - C_6), dialquilamino (C₁-C₆), fenilamino, difenilamino, (fenilo mono o disustituido con alquilo (C₁-C₆))amino, (fenilo mono o disustituido con alquilo (C₁-C₆))amino, di(fenilo mono o disustituido con alquilo (C₁-C₆))amino, di(fenilo mono o disustituido con alcoxi (C₁-C₆))amino, morfolino, piperidino o un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo o naftilo son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, y R²⁵ es hidrógeno, $-C(=O)R^{23}$, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_3 alquilo (C_1-C_6) , fenilalquilo (C_1-C_6) , fenilalquilo (C_1-C_6) monosustituido con alcoxi o un fenilo o naftilo sin sustituir, mono o disustituido, en los que los sustituyentes de dicho fenilo o naftilo son cada uno independientemente alquilo C1-C6 o alcoxi C1-C6; o dos grupos R' en el mismo átomo forman juntos un grupo oxo, un grupo espiro-carbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo espiro-heterocíclico que contiene de 1 a 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de carbono espiránico, estando dichos grupos espiro-carbocíclico y espiro-heterocíclico anillados con 0, 1 o 2 anillos de

cuando R' es un sustituyente en un carbono con hibridación sp², cada R' puede ser independientemente: hidrógeno; alquilo C₁-C₆; cloro; flúor; bromo; cicloalquilo C₃-C₇; un fenilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; -OR²⁶ u -OC(=O)R²⁶ en los que R²⁶ es hidrógeno, amina, alquilenglicol, polialquilenglicol, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₁-C₂) C₃) monosustituido con alquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) monosustituido con alcoxi (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆) alquilo (C2-C4), cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7 monosustituido con alquilo (C1-C4) o un fenilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización; un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente de dicho fenilo un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol un derivado del mismo, -(CH₂)-, -(CH₂)_K- o -[O-(CH₂)_k]_a-, en los que "k" es un número entero que varía de 2 a 6, y "q" es un número entero que varía de 1 a 50, y en el que el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocrómico; -N(R²⁷)R²⁸, en el que R²⁷ y R²⁸ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C_1 - C_8 , cicloalquilo C_3 - C_8 , bicicloalquilo C_4 - C_{16} , tricicloalquilo C_5 - C_{20} o alcoxi C_1 - C_{20} alquilo $(C_1$ - $C_6)$, o R^{27} y R^{28} se toman junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo C3-C20 o un anillo hetero-tricicloalquilo C4-C₂₀; un anillo que contiene nitrógeno representado por:

60

55

10

15

20

25

30

35

45

$$- \sqrt{(V)_{\overline{s}}}$$

en el que cada -V- se elige independientemente en cada aparición entre - CH_2 -, - $CH(R^{29})$ -, - $C(R^{29})_2$ -, -CH(arilo)-, - $C(arilo)_2$ - y - $C(R^{29})$ (arilo)-, en los que cada R^{29} es independientemente alquilo C_1 - C_6 y cada arilo es independientemente fenilo o naftilo; -U- es -V-, -O-, -S-, -C(C)-, -C(C

$$R^{31}$$
 R^{30}
 R^{32}
 R^{33}
 R^{33}

en los que cada R^{30} es independientemente alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , fluoro o cloro; R^{31} , R^{32} y R^{33} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , fenilo o naftilo, o R^{31} y R^{32} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; y "p" es un número entero que varía de 0 a 3; o una amina espirobicíclica C_4 - C_{18} sustituida o sin sustituir, en las que dichos sustituyentes son cada uno independientemente arilo, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 o fenilalquilo (C_1 - C_6);

10

15

20

25

30

35

40

o R' puede ser un grupo metalocenilo; perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi; $-C(=O)R^{34}$ o $-SO_2R^{34}$, en los que cada R^{34} es independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , $-OR^{35}$ o $-NR^{36}R^{37}$, en los que R^{35} , R^{36} y R^{37} son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_5 - C_7 , alquilenglicol, polialquilenglicol o un fenilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 ; $-C(=C(R^{38})_2)R^{39}$, en el que cada R^{38} es independientemente $-C(=O)R^{34}$, $-OR^{35}$, $-OC(=O)R^{35}$, $-NR^{36}R^{37}$, hidrógeno, halógeno, ciano, alquilo C_1 - C_6 , cicloalquilo C_5 - C_7 , alquilenglicol, polialquilenglicol o un fenilo sin sustituir, mono o disustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 ; o -C=CR en el que los sustituyentes de dicho fenilo son cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 ; o -C=CR en el que C0 en el que C1 en el que C2 en el que C3 en el que C3 en fenilo sin sustituir, mono o disustituiro, en el que C3 en el que C4 en el que C5 en el que C

en los que D y D' son cada uno independientemente oxígeno o el grupo -NR²⁷-; o dos grupos R' en átomos adyacentes se toman juntos para formar un grupo condensado aromático o heteroaromático, siendo dicho grupo condensado benzo, indeno, dihidronaftaleno, indol, benzofurano, benzopirano o tianafteno.

En otras realizaciones, las composiciones de CL de la presente divulgación pueden comprender un compuesto dicroico. Se describen con detalle compuestos dicroicos adecuados en el documento de Patente 7.097.303 en la columna 7, líneas 6 a 60. Otros ejemplos de compuestos dicroicos convencionales adecuados incluyen azometinas, indigoides, tioindigoides, merocianinas, indanos, colorantes quinoftalónicos, perilenos, ftaloperinas, trifenodioxazinas, indoloquinoxalinas, imidazotriazinas, tetrazinas, colorantes azo y (poli)azo, benzoquinonas, naftoquinonas, antroquinona y (poli)antroquinonas, antropirimidinonas, yodo y yodatos. En otra realización, el material dicroico puede ser un compuesto dicroico polimerizable. Es decir, de acuerdo con esta realización, el material dicroico puede comprender al menos un grupo que sea capaz de polimerizarse (es decir, un "grupo polimerizable" o "grupo

reactivo"). Por ejemplo en una realización el al menos un compuesto dicroico puede tener al menos un sustituyente alcoxi, polialcoxi, alquilo, o polialquilo terminado con al menos un grupo polimerizable. Como se usa en el presente documento el término "dicroico" significa la capacidad de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra. Como se usa el presente documento, los términos "polarizar linealmente" o "polarización lineal" significan confinar las vibraciones del vector del campo eléctrico de las ondas de luz en una dirección. Por lo tanto, los colorantes dicroicos son capaces de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de la radiación transmitida más fuertemente que la otra, dando como resultado de ese modo una polarización lineal de la radiación transmitida. Sin embargo, mientras que los colorantes dicroicos son capaces de absorber preferentemente una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del colorante dicroico no están alineadas, no se conseguirá ninguna polarización lineal neta de la radiación transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del colorante dicroico, la absorción selectiva de las moléculas individuales se puede cancelar entre sí de modo que no se consiga ningún efecto de polarización lineal neto o global. Por lo tanto, generalmente es necesario alinear las moléculas del colorante dicroico para conseguir una polarización lineal neta. Se puede usar una instalación de alineación tal como la que se describe en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005/0003107 en los párrafos [0008] a [0126], para facilitar el posicionamiento de un colorante ópticamente anisotrópico, tal como un colorante dicroico, consiguiendo de ese modo la propiedad o efecto óptico deseado.

10

15

35

40

45

50

55

60

20 Aún otras realizaciones de las composiciones de CL en el presente documento puede comprender un compuesto fotocrómico-dicroico. Como se usa en el presente documento el término "fotocrómico-dicroico" significa presentar propiedades tanto fotocrómicas como dicroicas (es decir, polarización lineal) en ciertas condiciones, cuyas propiedades son al menos detectables mediante instrumentación. Por lo tanto, "compuestos fotocrómicos-dicroicos" son compuestos que presentan propiedades tanto fotocrómicas como dicroicas (es decir, polarización lineal) en 25 ciertas condiciones, cuyas propiedades son al menos detectables mediante instrumentación. Por lo tanto, los compuestos fotocrómicos-dicroicos tienen un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta al menos la radiación actínica y son capaces de absorber una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de al menos la radiación transmitida más fuertemente que la otra. Además, como se ha discutido anteriormente en los compuestos fotocrómicos convencionales, los compuestos fotocrómicos-dicroicos que se 30 desvelan en el presente documento pueden ser térmicamente reversibles. Es decir, los compuestos fotocrómicosdicroicos pueden cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento, el material que contiene mesógeno se pueda adaptar para permitir que el al menos un compuesto fotocrómico, un compuesto dicroico, o un compuesto fotocrómico-dicroico cambie de un primer estado al segundo estado a una velocidad deseada. En términos generales, los compuestos fotocrómicos/dicroicos convencionales pueden experimentar una transformación de una forma isomérica a la otra en respuesta a radiación actínica, teniendo cada forma isomérica un espectro de absorción característico y/o características de polarización. El compuesto fotocrómico, el compuesto dicroico, o los compuestos fotocrómicos-dicroicos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento experimentan una transformación isomérica similar. La velocidad o celeridad con la que se produce la transformación isomérica (y la transformación inversa) depende, en parte, de las propiedades de la capa curada que comprende el compuesto que contiene mesógeno que rodea al compuesto fotocrómico, al compuesto dicroico, o al compuesto fotocrómico-dicroico (es decir, el "huésped"). Los inventores creen que la velocidad de transformación del compuesto o compuestos fotocrómicos/dicroicos dependerá, en parte, de la flexibilidad de los segmentos de cadena del anfitrión, es decir, de la movilidad o viscosidad de los segmentos de cadena del anfitrión. En particular, se cree que la velocidad transformación del compuesto fotocrómico, del compuesto dicroico, o del compuesto fotocrómicodicroico será generalmente mayor en huéspedes que tienen segmentos de cadena flexibles que en huéspedes que tienen segmentos de cadena duros o rígidos. Por lo tanto, de acuerdo con ciertas realizaciones que se desvelan en el presente documento, en las que la capa al menos parcial que comprende una composición que comprende el compuesto que comprende mesógeno es un anfitrión, la composición se puede adaptar para permitir que el compuesto fotocrómico, el compuesto dicroico, o el compuesto fotocrómico-dicroico se transforme entre diversos estados isoméricos a velocidades deseadas. Por ejemplo, la composición se puede adaptar ajustando uno o más del peso molecular y la densidad de reticulación del compuesto que contiene mesógeno o un resto del mismo.

Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan el presente documento, el al menos un compuesto fotocrómico-dicroico puede tener un primer estado que tiene un primer espectro de absorción, un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que es diferente del primer espectro de absorción, y se puede adaptar para cambiar del primer estado al segundo estado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica. Además, el compuesto fotocrómico-dicroico puede ser dicroico (es decir, linealmente polarizante) en uno o en ambos del primer estado y el segundo estado. Por ejemplo, aunque no es necesario, el compuesto fotocrómico-dicroico puede ser linealmente polarizante en un estado activado y no polarizante en el estado decolorado o atenuado (es decir, no activado). Como se usa en el presente documento, el término "estado activado" se refiere al compuesto fotocrómico-dicroico cuando se ha expuesto a la suficiente radiación actínica para causar que la al menos una parte del compuesto fotocrómico-dicroico cambie de un primer

estado a un segundo estado. Además, aunque no es necesario, el compuesto fotocrómico-dicroico puede ser

dicroico tanto en el primer como en el segundo estado. Por ejemplo, el compuesto fotocrómico-dicroico puede polarizar linealmente radiación visible tanto en el estado activado como en el estado decolorado. Además, el compuesto fotocrómico-dicroico puede polarizar linealmente la radiación visible en un estado activado, y puede polarizar linealmente la radiación UV en el estado decolorado. Ejemplos de compuestos fotocrómicos-dicroicos que se pueden incluir en las composiciones de CL que se describen en el presente documento incluyen los que se desvelan en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005/0012998 en los párrafos [0089] a [0339]. Además, se presenta una estructura general para ciertos compuestos fotocrómicos-dicroicos en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.342.112 de la columna 5, línea 35 a la columna 31, línea 3 y en las columnas 97-102 que abarcan la Tabla V.

10

15

Por ejemplo, se contempla que los compuestos fotocrómicos y/o los compuestos fotocrómicos-dicroicos que se desvelan en el presente documento se pueden usar solos o junto con otros compuestos fotocrómicos orgánicos convencionales (como se ha discutido anteriormente), en cantidades y proporciones tales que las composiciones de CL a las que se incorporan los compuestos fotocrómicos o fotocrómicos-dicroicos, o sobre las que las composiciones de CL se aplican (por ejemplo, el sustrato), puedan exhibir un color o colores deseados, en un estado activado o "decolorado". Por lo tanto, la cantidad que se usa de los compuestos fotocrómicos o fotocrómicos-dicroicos no es crítica con la condición de que esté presente una cantidad suficiente para producir un efecto fotocrómico deseado. Como se usa en el presente documento, el término "cantidad fotocrómica" se refiere a la cantidad del compuesto fotocrómico o fotocrómico-dicroico necesaria para producir el efecto fotocrómico deseado.

20

Las composiciones y otros artículos de CL de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento pueden comprender cualquier cantidad del compuesto fotocrómico, el compuesto dicroico y/o del compuesto fotocrómico-dicroico necesaria para conseguir las propiedades ópticas, las propiedades fotocrómicas y las propiedades dicroicas deseadas.

25

De acuerdo con realizaciones específicas de las composiciones de CL, las composiciones puede comprender además un aditivo seleccionado entre un cristal líquido, un agente de control de las propiedades de cristal líquido, un material óptico no lineal, un colorante, un estimulador de alineación, un potenciador cinético, un fotoiniciador, un iniciador térmico, un tensioactivo, un inhibidor de la polimerización, un disolvente, un estabilizador de luz (tal como absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de luz tales como estabilizadores de luz de amina impedida (HALS)), un estabilizador térmico, un agente de liberación de molde, un agente del control de reología, un gelificador, un agente de nivelación (tal como un tensioactivo), un secuestrador de radicales libres, o un estimulador de adhesión (tal como diacrilato de hexanodiol y agentes de acoplamiento).

30

Los materiales de cristal líquido que se usan en el presente documento se pueden elegir entre polímeros de cristal líquido, prepolímeros de cristal líquido. Como se usa en el presente documento, el término "prepolímero" significa materiales parcialmente polimerizados.

40

Los monómeros de cristal líquido que son adecuados para su uso junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen monómeros de cristal líquido monofuncionales así como multifuncionales. Además, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento, el monómero de cristal líquido puede ser un monómero de cristal líquido reticulable, y puede ser además un monómero de cristal líquido fotorreticulable. Como se usa en el presente documento, el término "fotorreticulable" significa un material, tal como un monómero, un prepolímero o un polímero, que se puede reticular al exponerse a radiación actínica.

45

Ejemplos de monómeros de cristal líquido reticulables adecuados para su uso de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen monómeros de cristal líquido que tienen grupos funcionales elegidos entre acrilatos, metacrilatos, alilo, alil éteres, alquinos, amino, anhídridos, epóxidos, hidróxidos, isocianatos, isocianatos bloqueados, siloxanos, tiocianatos, tioles, urea, vinilo, vinil éteres y las mezclas de los mismos. Ejemplos de monómeros de cristal líquido fotorreticulables adecuados para su uso de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen monómeros de cristal líquido que tienen grupos funcionales elegidos entre acrilatos, metacrilatos, alquinos, epóxidos, tioles, y las mezclas de los mismos. Los expertos habituales en la materia conocerán otros grupos funcionales reticulables adecuados.

55

50

Polímeros y prepolímeros de cristal líquido que son adecuados para su uso junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen polímeros y prepolímeros de cristal líquido termotrópicos, y polímeros y prepolímeros de cristal líquido liotrópicos. Además, los polímeros y prepolímeros de cristal líquido pueden ser polímeros y prepolímeros de cadena principal o polímeros y prepolímeros de cadena lateral. Además, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento, el polímero o el prepolímero de cristal líquido puede ser reticulable, y además puede ser fotorreticulable.

60

65

Ejemplos de polímeros y prepolímeros de cristal líquido adecuados que son adecuados para su uso de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen polímeros y prepolímeros de cadena principal y de cadena lateral que tienen grupos funcionales elegidos entre acrilatos, metacrilatos, alilo, alil éteres, alquinos, amino, anhídridos, epóxidos, hidróxidos, isocianatos, isocianatos bloqueados, siloxanos, tiocianatos, tioles, urea, vinilo, vinil éteres, y las mezclas de los mismos. Ejemplos de polímeros y prepolímeros de cristal líquido

ES 2 432 069 T3

fotorreticulables que son adecuados para su uso de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los polímeros y prepolímeros que tienen grupos funcionales elegidos entre acrilatos, metacrilatos, alquinos, epóxidos, tioles, y las mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, se pueden usar uno o más tensioactivos. Los tensioactivos incluyen materiales conocidos de otro modo como agentes humectantes, agentes antiespumantes, emulgentes, agentes dispersantes, agentes de nivelación, etc. Los tensioactivos pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos, y numerosos tensioactivos de cada tipo están disponibles en el mercado. Ejemplos de tensioactivos no iónicos que se pueden usar incluyen alquilfenoles etoxilados, tales como los tensioactivos IGEPAL® DM u octil-fenoxipolietoxietanol comercializado como TRITON® X-100, un diol acetilénico tal como 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol comercializado como SURFYNOL® 104, dioles acetilénicos etoxilados, tales como la serie de tensioactivos SURFYNOL®400, fluoro-tensioactivos, tales como la serie de tensioactivos fluoruroquímicos FLUO-RAD®, y no iónicos protegidos tales como los etoxilatos de octilfenol protegido con bencilo comercializados como TRITON® CF87, los etoxilatos de alquilo protegido con óxido de propileno, que están disponibles como la serie de tensioactivos PLURAFAC® RA, octilfenoxihexadeciletoxi bencil éter, copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter en disolvente comercializado como aditivo BYK®-306 por Byk Chemie y las mezclas de tales tensioactivos indicados.

Las realizaciones de materiales ópticos no lineales (NLO) pueden incluir básicamente cualquier material orgánico que exhiba propiedades ópticas no lineales y forme cristales, que esté disponible actualmente o se pueda sintetizar en el futuro. Ejemplos incluyen los siguientes compuestos orgánicos: N-(4-nitrofenil)-(L)-prolinol (NPP); tosilato de 4-N,N-dimetilamino-4'-N'-metil-estilbazolio (DAST); 2-metil-4-nitroanilina (MNA); 2-amino-5-nitropiridina (2A5NP); p-clorofenilurea (PCPU); y 4-(N,N-dimetilamino)-3-acetamidonitrobenceno (DAN). Ejemplos adicionales de materiales NLO adecuados se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 6.941.051 en la columna 4, líneas 4-37.

Ejemplos de estabilizadores térmicos pueden incluir un compuesto básico que contiene nitrógeno, por ejemplo, alantoína o una sal metálica de la misma, una hidrazida de ácido carboxílico, por ejemplo, una hidrazida de ácido carboxílico alifático o aromático, una sal metálica de un ácido carboxílico orgánico, un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, una hidrotalcita, una zeolita y un compuesto ácido (por ejemplo, un compuesto de ácido bórico, un compuesto cíclico que contiene nitrógeno que tiene un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene un grupo carboxilo, un (poli)fenol, hidroxitolueno butilado, y ácido aminocarboxílico) o las mezclas de los mismos.

Ejemplos de agentes de liberación de molde incluyen ésteres de ácidos alifáticos de cadena larga y alcoholes tales como pentaeritritol, alcoholes guerbet, cetonas de cadena larga, siloxanos, polímeros de alfa-olefina, alcanos e hidrocarburos de cadena larga que tienen de 15 a 600 átomos de carbono.

Los agentes de control de reología son espesantes que son habitualmente polvos que pueden ser inorgánicos, tales como sílice, orgánicos tales como celulosa microcristalina o materiales poliméricos en partículas. Los gelificadores o agentes de gelificación son a menudo materiales orgánicos que también pueden afectar la tixotropía del material en el que se añaden. Ejemplos de gelificadores o agentes de gelificación adecuados incluyen gomas naturales, almidones, pectinas, agar-agar, y gelatinas. Los gelificadores o agentes de gelificación pueden basarse a menudo en polisacáridos o proteínas.

Los secuestradores de radicales libres incluyen pseudopéptidos sintéticos resistentes a la hidrólisis tales como clorhidrato de Carcinina; lipoaminoácidos tales como L-lisina lauroilmetionina; extractos de plantas que contienen multienzimas; tocoferol natural y compuestos relacionados así como compuestos que contienen un hidrógeno activo tal como un grupo -OH, -SH, o -NRH. Ejemplos adicionales de secuestradores de radicales libres se eligen entre el grupo de aminas impedidas estéricamente (HALS = estabilizador de luz de amina impedida) que, a diferencia de los agentes de protección de luz habituales, no se basan en la absorción de la luz irradiada o en la inactivación de la luz absorbida, sino básicamente en la capacidad de secuestrar o reemplazar los radicales libres e hidroperóxidos que se forman durante la fotodegradación de materiales poliméricos y antioxidantes.

Los estimuladores de adhesión incluyen materiales de organosilano que estimulan la adhesión, tales como materiales de aminoorganosilano, agentes de acoplamiento de silano, agentes de acoplamiento de titanato orgánico y agentes de acoplamiento de circonato orgánico que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2004/0207809 en los párrafos [0033] a [0042]. Ejemplos adicionales de estimuladores de adhesión incluyen compuestos de circo-aluminato que estimulan la adhesión que están disponibles en el mercado en Rhone-Poulenc. La preparación de complejos de aluminio-circonio se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.539.048 y 4.539.049. Estos documentos de patente describen productos de reacción de complejo de circo-aluminato que corresponden a la fórmula empírica: (Al₂(OR₁O)_aA_bB_c)_x(OC(R₂)O)_Y(ZrA_dB_e)_Z en la que X, Y, y Z son al menos 1, R₂ es un grupo alquilo, alquenilo, aminoalquilo, carboxialquilo, mercaptoalquilo, o epoxialquilo, que tiene de 2 a 17 átomos de carbono, y la relación X:Z es de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. Complejos de circo-aluminato adicionales se describen en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 4.650.526.

65

60

20

25

30

35

40

45

50

55

Ejemplos de colorantes que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen colorantes orgánicos que son capaces de impartir un color u otra propiedad óptica deseada al revestimiento al menos parcial.

Como se usa en el presente documento, el término "estimulador de alineación" significa un aditivo que puede facilitar al menos uno de la velocidad y la uniformidad de la alineación de un material al que se añade. Ejemplos de estimuladores de alineación que pueden estar presentes en los revestimientos al menos parciales de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan el presente documento incluyen los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.338.808 y en el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos Nº 2002/0039627.

Ejemplos de aditivos que potencian la cinética que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen compuestos que contienen epoxi, polioles orgánicos, y/o plastificantes. Ejemplos más específicos de tales aditivos que potencian la cinética se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos 6.433.043 y en el documento de Publicación de Patente de Estados Unidos Nº 2003/0045612.

15

20

25

30

35

45

55

Ejemplos de fotoiniciadores que pueden estar presentes en el revestimiento al menos parcial de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen fotoiniciadores de tipo escisión y fotoiniciadores de tipo abstracción. Ejemplos de fotoiniciadores de tipo escisión incluyen acetofenonas, α-aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, benzoil oximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina o las mezclas de tales iniciadores. Un ejemplo comercial de tal fotoiniciador es DAROCURE® 4265, que está disponible en Ciba Chemicals, Inc. Ejemplos de fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina o las mezclas de tales iniciadores.

Otro ejemplo de un fotoiniciador que puede estar presente en las composiciones de CL de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento es un fotoiniciador de luz visible. Ejemplos de fotoiniciadores de luz visible adecuados se exponen de la columna 12, línea 11 a la columna 13, línea 21 del documento de Patente de Estados Unidos 6.602.603.

Ejemplos de iniciadores térmicos incluyen peroxicompuestos orgánicos y compuestos de azobis(organonitrilo). Ejemplos específicos de peroxicompuestos orgánicos que son útiles como iniciadores térmicos incluyen ésteres de peroximonocarbonato, tales como carbonato de terc-butilperoxi isopropilo; ésteres de peroxidicarbonato, tales como peroxidicarbonato de di(2-etilhexilo), peroxidicarbonato de di(sec-butilo) y peroxidicarbonato de diisopropilo; diaciperóxidos, tales como peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de isobutirilo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo, peróxido de propionilo, peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo y peróxido de p-clorobenzoílo; peroxiésteres tales como peroxipivalato de t-butilo, peroxioctilato de t-butilo y peroxiisobutirato de t-butilo; peróxido de metiletilcetona, y peróxido de acetilciclohexano sulfonilo. En una realización los iniciadores térmicos que se usan son los que no decoloran el polimerizado resultante. Ejemplos de compuestos de azobis(organonitrilo) que se pueden usar como iniciadores térmicos incluyen azobis(isobutironitrilo), azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) o una mezcla de los mismos.

Ejemplos de inhibidores de la polimerización incluyen: nitrobenceno, 1,3,5,-trinitrobenceno, *p*-benzoquinona, cloranilo, DPPH, FeCl₃, CuCl₂, oxígeno, azufre, anilina, fenol, p-dihidroxibenceno, 1,2,3-trihidroxibenceno, y 2,4,6-trimetilfenol.

Ejemplos de disolventes que pueden estar presentes en las composiciones de CL de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los que son capaces de disolver los componentes sólidos de las composiciones de CL, que son compatibles con las composiciones de CL y los elementos y sustratos, y/o pueden asegurar una cobertura uniforme de la superficie o superficies a las que se aplica la composición de CL. Disolventes potenciales incluyen los siguientes: acetato de propilenglicol monometil éter y sus derivados (comercializados como disolventes industriales DOWANOL®), acetona, propionato de amilo, anisol, benceno, acetato de butilo, ciclohexano, dialquil éteres de etilenglicol, por ejemplo, dietilenglicol dimetil éter y sus derivados (comercializados como disolventes industriales CELLOSOLVE®), dibenzoato de dietilenglicol, dimetilsulfóxido, dimetil formamida, dimetoxibenceno, acetato de etilo, alcohol isopropílico, metil ciclohexanona, ciclopentanona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, propionato de metilo, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, tolueno, xileno, 2-metoxietil éter, 3-propilenglicol metil éter, y las mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de CL de la presente divulgación pueden comprender además al menos un material polimérico adicional. Ejemplos adecuados de materiales poliméricos adicionales que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de los monómeros y las mezclas de monómeros que se desvelan en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 5.962.617 y en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 5.658.501 de la columna 15, línea 28 a la columna 16, línea 17. Por ejemplo, tales materiales poliméricos pueden ser materiales poliméricos termoplásticos o termoestables, pueden ser transparentes u ópticamente transparentes, y pueden tener cualquier índice de refracción requerido. Ejemplos de tales monómeros y polímeros desvelados incluyen:

monómeros de poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, diglicol carbonatos de alilo tales como dietilenglicol bis(carbonato de alilo), que es un monómero que se comercializa con el nombre comercial CR-39 por PPG Industries, Inc.; polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea-uretano), que se preparan, por ejemplo, por reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curado de diamina, comercializándose una composición para uno de tales polímeros con el nombre comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc.; monómero de carbonato terminado en poliol(met)acriloil; monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de acrilato de uretano; poli(dimetacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinilo); poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); polipropileno; polipro como la resina unidad a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, comercializándose uno de tales materiales con el nombre comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado con el nombre comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); polivinil butiral; poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado con el nombre comercial PLEXIGLAS, y polímeros preparados por reacción de isocianatos polifuncionales con politioles o monómeros de poliepisulfuro, homopolimerizados o co- y/o terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen un compuesto aromático halogenado. También se contemplan copolímeros de tales monómeros y las mezclas de los polímeros y copolímeros que se han descrito con otros polímeros, por ejemplo, para formar copolímeros en bloque o productos con redes interpenetradas.

20

25

30

35

40

45

50

10

15

De acuerdo con una realización específica, el material polimérico adicional se elige entre poliacrilatos, polimetacrilatos, polimetacrilatos de alquilo (C₁ -C₁₂), polioxi(metacrilatos de alquileno), poli(metacrilatos de fenol alcoxilado), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli (alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli((met)acrilamida), poli(dimetil acrilamida), poli(metacrilato de hidroxietilo), poli(ácido (met)acrílico), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiouretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metilmetacrilato), copoli(estireno-acrilonitrilo), polivinilbutiral y polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros de poliol(carbonato de alilo), monómeros de acrilato monofuncional, monómeros de metacrilato monofuncional, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de alcohol polihídrico alcoxilado y monómeros de dialiliden pentaeritritol.

De acuerdo con otra realización específica, el al menos un material polimérico adicional puede ser un homopolímero o copolímero de un monómero o monómeros elegidos entre acrilatos, metacrilatos, metacrilato de metilo, bis metacrilatos de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, acetato de vinilo, vinilbutiral, uretano, tiouretano, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), dimetacrilato de dietilenglicol, diisopropenil benceno, y triacrilato de trimetilol propano etoxilado.

Aún otras realizaciones de la presente divulgación proporcionan elementos ópticos. Los elementos ópticos comprenden un sustrato y una capa al menos parcial de las composiciones de CL de acuerdo con las diversas realizaciones que se describen en el presente documento sobre al menos una parte del sustrato. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa perteneciente a o asociado con la luz y/o la visión. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones, el elemento o dispositivo óptico se puede elegir entre elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de visualización, ventanas, espejos, y elementos y dispositivos de célula de cristal líquido activa o pasiva.

Como se usa en el presente documento, el término "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ordenarse. Las células de cristal líquido activas son células en las que el material de cristal líquido es capaz de cambiar entre estados ordenados y desordenados o entre dos estados ordenados mediante la aplicación de una fuerza externa, tal como campos eléctricos o magnéticos. Las células de cristal líquido pasivas son células en las que el material de cristal líquido mantiene un estado ordenado. Un ejemplo de un elemento o dispositivo de célula de cristal líquido activa es un visualizador de cristal líquido.

Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa perteneciente a o asociado con el ojo y la 55 visión. Ejemplos de elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, incluyendo lentes de visión individual o multivisión, que pueden ser lentes de multivisión segmentadas o no segmentadas (tales como lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos que se usan para corregir, proteger, o aumentar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, y lentes o visores protectores; y también pueden incluir lentes y blancos de lente formados parcialmente. Como se usa en el presente documento, el término "visualizador" significa la representación visible o legible por 60 máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Ejemplos de elementos y dispositivos visualizadores incluyen pantallas, monitores, y marcas de seguridad y marcas de autenticación de elementos de seguridad. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una apertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Ejemplos de ventanas incluyen transparencias, filtros, 65 persianas, e interruptores ópticos de automoción y aviación. Como se usa en el presente documento, el término espejo" significa una superficie que refleja especularmente una fracción elevada de la luz incidente"

Mientras que los compuestos dicroicos son capaces de absorber preferentemente una de las dos componentes ortogonales de la luz polarizada plana, generalmente es necesario posicionar o disponer adecuadamente las moléculas de un compuesto dicroico para conseguir un efecto de polarización lineal neto. De forma análoga, generalmente es necesario posicionar o disponer adecuadamente las moléculas de un compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico para conseguir un efecto de polarización lineal neto. Es decir, generalmente es necesario alinear las moléculas del compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico de modo que los ejes largos de las moléculas del compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico en un estado activado estén generalmente paralelos entre sí. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento, el al menos un compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico está al menos parcialmente alineado. Además, si el estado activado del compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico corresponde a un estado dicroico del material, el al menos un compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico puede estar al menos parcialmente alineado de modo que los ejes largos de las moléculas del compuesto dicroico o fotocrómico-dicroico en el estado activado estén alineados. Como se usa en el presente documento, el término "alinear" significa poner en una disposición o posición por interacción con otro material, compuesto o estructura.

15

20

25

30

10

En ciertas realizaciones, el compuesto dicroico y/o el compuesto fotocrómico-dicroico u otro material anisotrópico (tal como ciertas realizaciones de los compuestos que contienen mesógeno que se describen en el presente documento) pueden estar al menos parcialmente alineados. La alineación al menos parcial de composiciones, tales como las que comprenden un compuesto dicroico, un compuesto fotocrómico-dicroico u otro material anisotrópico, se puede efectuar mediante al menos uno de exponer la al menos una parte de la composición a un campo magnético, exponer la al menos una parte de la composición a una fuerza de cizalla, exponer la al menos una parte de la composición a un campo eléctrico, exponer la al menos una parte de la composición a radiación ultravioleta polarizada en el plano, exponer la al menos una parte de la composición a radiación infrarroja, secar la al menos una parte de la composición, grabar la al menos una parte de la composición, frotar la al menos una parte de la composición, y alinear la al menos una parte de la composición con otra estructura o material, tal como un medio de alineación al menos parcialmente ordenado. También es posible alinear el compuesto dicroico y/o el compuesto fotocrómico-dicroico u otro material anisotrópico (tal como ciertas realizaciones de los compuestos que contienen mesógeno que se describen en el presente documento) con una superficie orientada. Es decir, las moléculas de cristal líquido se pueden aplicar a una superficie que ha sido orientada, por ejemplo, por frotamiento, acanalado, o métodos de fotoalineación, y alinearse posteriormente de modo que el eje largo de cada molécula de cristal líquido tome una orientación que sea generalmente paralela a la dirección general de orientación de la superficie. Ejemplos de materiales de cristal líquido adecuados para su uso como medios de alineación de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen los compuestos que contienen mesógeno o restos de los mismos, polímeros de cristal líquido, prepolímeros de cristal líquido, monómeros de cristal líquido, y mesógenos de cristal líquido. Como se usa en el presente documento, el término "prepolímero" significa materiales parcialmente polimerizados.

40

35

Por ejemplo, de acuerdo con realizaciones en las que el elemento óptico comprende una capa curada que comprende un compuesto fotocrómico, o un compuesto fotocrómico-dicroico, el revestimiento se puede adaptar para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a al menos la radiación actínica y además ser capaz de volver al primer estado en respuesta a energía térmica. En otras realizaciones, el revestimiento se pueda adaptar para polarizar linealmente al menos la radiación transmitida de al menos uno del primer estado y el segundo estado. En ciertas realizaciones, el revestimiento puede polarizar linealmente al menos la radiación transmitida tanto del primer estado como del segundo estado.

45

50

55

60

65

Como se ha discutido anteriormente, una realización proporciona, en parte, un elemento óptico que comprende una capa o revestimiento al menos parcial que tiene un primer estado y un segundo estado conectada con al menos una parte de la al menos una superficie de un sustrato. Como se usa en el presente documento, el término "revestimiento" significa una película soportada derivada de una composición fluida, que puede tener o no tener un espesor uniforme, y excluye específicamente láminas poliméricas. La capa o revestimiento se puede curar después de la aplicación a la superficie del elemento óptico para formar una capa o revestimiento curado. Como se usa en el presente documento, el término "lámina" significa una película preformada que tiene un espesor generalmente uniforme y puede autosoportarse. Además, como se usa en el presente documento, el término "conectado con" significa en contacto directo con un objeto o en contacto indirecto con un objeto a través de una o más estructuras o materiales distintos, al menos uno de los cuales está en contacto directo con el objeto. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan el presente documento, el revestimiento al menos parcial puede estar en contacto directo con al menos una parte del sustrato o puede estar en contacto indirecto con al menos una parte del sustrato a través de una o más estructuras o materiales distintos. Por ejemplo, el revestimiento al menos parcial puede estar en contacto con uno o más de distintos revestimientos al menos parciales, láminas de polímero o las combinaciones de los mismos, al menos uno de los cuales está en contacto directo con al menos una parte del sustrato.

De acuerdo con ciertas realizaciones, la capa al menos parcial puede estar al menos parcialmente alineada. Métodos adecuados para la alineación al menos parcial de la capa al menos parcial incluyen al menos uno de exponer la al menos una parte de la composición a un campo magnético, exponer la al menos una parte de la composición a una fuerza de cizalla, exponer la al menos una parte de la composición a un campo eléctrico, exponer

la al menos una parte de la composición a radiación ultravioleta polarizada en un plano, exponer la al menos una parte de la composición a radiación infrarroja, secar la al menos una parte de la composición, grabar la al menos una parte de la composición, frotar la al menos una parte de la composición, y alinear la al menos una parte de la composición con otra estructura o material, tal como un medio de alineación al menos parcialmente ordenado. Métodos de alineación adecuados para las capas se describen con gran detalle en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.097.303, de la columna 27, línea 17 a la columna 28, línea 45.

De acuerdo con ciertas realizaciones de los elementos ópticos que se describen en el presente documento, la capa al menos parcial se pueda adaptar para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica. Por ejemplo, la capa al menos parcial que comprende un compuesto fotocrómico o un compuesto fotocrómico-dicroico, se pueda adaptar para cambiar de un primer estado no coloreado o transparente a un segundo estado coloreado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado transparente en respuesta a energía térmica. En otras realizaciones la capa al menos parcial se puede adaptar para polarizar linealmente al menos la radiación transmitida de al menos uno del primer estado y del segundo estado. Por ejemplo, la capa al menos parcial puede transmitir radiación polarizada linealmente en ciertas realizaciones que comprenden un compuesto dicroico o un compuesto fotocrómico-dicroico.

10

15

20

25

30

35

45

50

55

60

65

De acuerdo con realizaciones específicas de los elementos ópticos de la presente divulgación, la capa al menos parcial puede comprender un polímero o copolímero que comprende el resto de uno o más compuestos que contienen mesógeno que se describen en el presente documento. La capa al menos parcial que comprende un polímero o copolímero que comprende el resto de un compuesto que contiene mesógeno puede ser una capa al menos parcial curada. En otras realizaciones, la capa al menos parcial puede comprender una fase de cristal líquido. La fase de cristal líquido puede ser una fase nemática, una fase esméctica, una fase nemática quiral, o una fase discótica.

Como se usa en el presente documento para modificar el término "estado", los términos "primer" y "segundo" no se pretende que se refieran a cualquier orden o cronología particular, sino que en cambio se refieren a dos condiciones o propiedades diferentes. Por ejemplo, el primer estado y el segundo estado del revestimiento pueden diferir con respecto a al menos una propiedad óptica, tal como la absorción o la polarización lineal de radiación visible y/o UV. De acuerdo con ciertas realizaciones de los elementos oftálmicos que se describen en el presente documento, la capa al menos parcial se puede adaptar para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica. Por ejemplo, en las realizaciones en las que la capa al menos parcial comprende un compuesto fotocrómico o un compuesto fotocrómico-dicroico, la capa al menos parcial se puede adaptar para cambiar de un primer estado no coloreado o transparente a un segundo estado coloreado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado transparente en respuesta a energía térmica. Como alternativa, el revestimiento al menos parcial se puede adaptar para tener un primer color en el primer estado y un segundo color en el segundo estado. En otras realizaciones la capa al menos parcial se puede adaptar para polarizar linealmente al menos radiación transmitida en al menos uno del primer estado y del segundo estado. Por ejemplo, la capa al menos parcial puede transmitir radiación polarizada linealmente en ciertas realizaciones que comprenden un compuesto dicroico o un compuesto fotocrómico-dicroico. En otras realizaciones, la capa al menos parcial puede comprender una fase de cristal líquido. La fase de cristal líquido puede ser una fase nemática, una fase esméctica, una fase nemática quiral, o una fase discótica. De acuerdo con aún otras realizaciones, el revestimiento al menos parcial que tiene un primer estado y un segundo estado se puede adaptar para tener un primer espectro de absorción en el primer estado, un segundo espectro de absorción en el segundo estado, y ser linealmente polarizante tanto en el primero como el segundo estado.

Aún otras realizaciones de la presente divulgación proporcionan una célula de cristal líquido. De acuerdo con estas realizaciones, la célula de cristal líquido puede comprender un primer sustrato que tiene una primera superficie; un segundo sustrato que tiene una segunda superficie; y una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento. Aún por referencia a la célula de cristal líquido, la segunda superficie del segundo sustrato puede estar enfrente y separada de la primera superficie del primer sustrato de modo que defina una región. La composición de cristal líquido se puede colocar en la región entre el primer sustrato y el segundo sustrato. Como alternativa, la composición de cristal líquido se puede incorporar en una capa al menos parcial sobre al menos una de la primera superficie del primer sustrato, la segunda superficie del segundo sustrato, o tanto en la primera como la segunda superficie. La célula de cristal líquido se puede utilizar como, por ejemplo, elementos de visualización, que incluyen pantallas, monitores, o elementos de seguridad.

En otras realizaciones, las células de cristal líquido pueden comprender además una capa al menos parcial conectada con al menos una parte de una superficie de al menos uno del primer sustrato y el segundo sustrato, tal como la primera superficie y/o la segunda superficie. La capa al menos parcial puede ser una capa linealmente polarizante, una capa circularmente polarizante, una capa de retardo, y una capa de vista gran angular.

De acuerdo con ciertas realizaciones, la célula de cristal líquido puede ser una célula pixelada. Como se usa en el presente documento, el término "pixelado" significa que un artículo, tal como un elemento de visualización o una célula de cristal líquido, se puede descomponer en una pluralidad de píxeles individuales (es decir, puntos

ES 2 432 069 T3

individuales que ocupan una localización específica dentro de un visualizador, imagen o célula). En ciertas realizaciones, la célula de cristal líquido puede ser una célula pixelada que comprende una pluralidad de regiones o compartimentos (es decir, píxeles). Las características de los píxeles individuales, tales como color, polarización y similares, se pueden controlar con respecto a los otros píxeles en el elemento de visualización, cristal líquido, o artículo.

De acuerdo con aún otras realizaciones, la presente divulgación proporciona artículos de fabricación que comprenden una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento. Artículos específicos de fabricación incluyen artículos moldeados, artículos ensamblados y artículos fundidos.

10

Además, la presente divulgación también proporciona métodos para formar composiciones de cristal líquido, elementos ópticos, elementos oftálmicos, células de cristal líquido y artículos de fabricación, tal como los que se describen en el presente documento.

15

Por ejemplo, de acuerdo con una realización, la presente divulgación proporciona métodos para formar un elemento óptico, incluyendo un elemento oftálmico. Los métodos comprenden la etapa de formular una composición de cristal líquido; revestir al menos una parte de un sustrato con la composición de cristal líquido; alinear al menos parcialmente al menos una parte de la composición de cristal líquido de la capa de revestimiento; y curar la capa de revestimiento de cristal líquido.

20

Métodos de alinear al menos parcialmente la al menos una parte de la composición de cristal líquido del revestimiento se describen en el presente documento y en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.097.303, de la columna 27, línea 17 a la columna 28, línea 45.

25 El curado de la capa de revestimiento de cristal líquido puede incluir polimerizar al menos parcialmente la composición de cristal líquido. Métodos para polimerizar al menos parcialmente una composición de cristal líquido incluyen exponer al menos una parte de la composición de cristal líquido a al menos uno de energía térmica (por ejemplo activar un iniciador térmico); radiación infrarroja, radiación ultravioleta, radiación visible, radiación gamma, radiación de microondas, radiación electrónica o las combinaciones de las mismas de modo que se inicie la reacción 30 de polimerización de los componentes polimerizables o la reticulación con o sin un catalizador o un iniciador. Si se desea o fuera necesario, esto puede seguir con una etapa de calentamiento. De acuerdo con ciertas realizaciones, la capa de revestimiento de cristal líquido se puede curar hasta una dureza específica. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la capa de revestimiento de cristal líquido se puede curar para que tenga una microdureza de Fisher que varíe de 0 a 150 N/mm² que también exhiba buenas características de respuesta fotocrómica y/o dicroica. En otra realización, la composición de cristal líquido se puede curar hasta una microdureza de Fisher de menos de 60 35 N/mm², por ejemplo de 0 a 59,9 N/mm², o como alternativa de 5 a 25 N/mm². En aún otras realizaciones, la capa de revestimiento de cristal líquido se puede curar para que tenga una microdureza de Fischer que varíe de 150 N/mm²

De acuerdo con realizaciones específicas, el al menos un aditivo se puede adaptar para que afecte a una propiedad de la composición de cristal líquido, tal como el ajuste de la temperatura de transparencia del cristal líquido de la composición de cristal líquido, la disminución de la viscosidad de la composición de cristal líquido, la ampliación de la temperatura de fase para la fase nemática de la composición de cristal líquido, la estabilización de una fase de la composición de cristal líquido o el control de la inclinación de la composición de cristal líquido.

a 250 N/mm² o como alternativa de 150 N/mm² a 200 N/mm².

45

Métodos específicos para la formación de elementos ópticos, tales como elementos oftálmicos que comprenden al menos una capa parcial que comprende una composición de cristal líquido como se describe en el presente documento, sobre al menos una parte de una superficie de un sustrato, se describen con detalle en el documento de Patente de Estados Unidos Nº 7.342.112 de la columna 83, línea 16 a la columna 84, línea 10. Estos métodos que se desvelan incluyen embebido, revestimiento, sobremoldeado, revestimiento por giro, revestimiento por pulverización, revestimiento por pulverización, revestimiento de cortina, revestimiento de flujo, revestimiento por inmersión, moldeo por inyección, fundición, revestimiento con rodillo, y revestimiento por alambre.

55

50

En términos generales, sustratos que son adecuados para su uso junto con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen sustratos formados a partir de materiales orgánicos, materiales inorgánicos, o las combinaciones de los mismos (por ejemplo, materiales compuestos). Ejemplos específicos de materiales orgánicos que se pueden usar para formar los sustratos que se desvelan en el presente documento incluyen materiales poliméricos, tales como los que se han discutido anteriormente con detalle.

60 O di

Otros ejemplos de materiales orgánicos adecuados para su uso en la formación de sustratos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen materiales orgánicos tanto sintéticos como naturales, que incluyen: materiales poliméricos opacos o translúcidos, textiles naturales y sintéticos, y materiales celulósicos tales como papel y madera.

Ejemplos de materiales inorgánicos adecuados para su uso en la formación de sustratos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen vidrios, minerales, cerámicas, y metales. Por

ejemplo, en una realización el sustrato puede comprender vidrio. En otras realizaciones, el sustrato puede tener una superficie reflectora, por ejemplo, un sustrato cerámico, un sustrato metálico, o un sustrato mineral pulido. En otras realizaciones, se puede depositar o aplicar de otro modo una capa o revestimiento reflector a una superficie de un sustrato inorgánico u orgánico para hacerlo reflector o aumentar su reflectividad.

5

10

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Además, de acuerdo con ciertas realizaciones que se desvelan en el presente documento, los sustratos pueden tener un revestimiento protector, tal como un revestimiento resistente a la abrasión, tal como un "revestimiento duro", sobre las superficies exteriores. Por ejemplo, los sustratos de lente oftálmica de policarbonato termoplástico disponibles en el mercado se comercializan a menudo con un revestimiento resistente a la abrasión ya aplicado a sus superficies exteriores debido a que estas superficies tienden a rayarse, arañarse o rasparse fácilmente. Un ejemplo de tal sustrato de lente es la lente de policarbonato GENTEXTM (disponible en Gentex Optics). Por lo tanto, como se usa en el presente documento, el término "sustrato" incluye un sustrato que tiene un revestimiento protector, tal como un revestimiento resistente a la abrasión, sobre su superficie o superficies.

Aún más, los sustratos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan el presente documento pueden ser sustratos no tintados, tintados, linealmente polarizantes, circularmente polarizantes, elípticamente polarizantes, fotocrómicos, o tintados-fotocrómicos. Como se usa el presente documento con respecto a los sustratos, el término "no tintados" significa sustratos están básicamente libres de la adición de agentes colorantes (tales como tintes convencionales) y tienen un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a la radiación de un agente colorante (tal como colorantes) y un espectro de absorción para la radiación visible que no varía significativamente en respuesta a la radiación actínica.

Como se usa en el presente documento, el término "linealmente polarizante" con respecto a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan para polarizar linealmente la radiación (es decir, confinar las vibraciones del vector del campo eléctrico de las ondas de luz en una dirección). Como se usa el presente documento, el término "circularmente polarizante" con respecto a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan para polarizar circularmente la radiación. Como se usa en el presente documento, el término "elípticamente polarizante" con respecto a los sustratos, se refiere a sustratos que se adaptan para polarizar elípticamente la radiación. Además, como se usa en el presente documento, con respecto a los sustratos, el término "tintado-fotocrómico" significa sustratos que presentan la adición de un agente colorante así como de un material fotocrómico, y tienen un espectro de absorción para la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Por lo tanto, por ejemplo, el sustrato tintado-fotocrómico puede tener un primer color característico del agente colorante y un segundo color característico de la combinación del agente colorante y el material fotocrómico cuando se expone a la radiación actínica.

Como se describe en el presente documento, en ciertas realizaciones el elemento óptico puede ser un elemento de seguridad. Ejemplos de elementos de seguridad que incluyen marcas de seguridad y marcas de autenticación que están conectadas con al menos una parte de un sustrato, tal como: tarjetas y pases de acceso, por ejemplo, entradas, insignias, tarjetas de identificación o afiliación, tarjetas de débito, etc.; títulos negociables y títulos no negociables, por ejemplo, giros, cheques, bonos, billetes, certificados de depósito, certificados de acciones, etc.; documentos gubernamentales, por ejemplo, divisas, licencias, tarjetas de identificación, tarjetas de beneficios, visados, pasaportes, certificados oficiales, escrituras, etc.; bienes de consumo, por ejemplo, software, discos compactos ("CD"), discos de video digital ("DVD"), aparatos, electrónica de consumo, artículos deportivos, coches, etc.; tarjetas de crédito; e identificaciones, etiquetas y envases de mercancías.

El elemento de seguridad puede estar conectado con al menos una parte de un sustrato elegido entre un sustrato transparente y un sustrato reflector. Como alternativa, de acuerdo con ciertas realizaciones en las que se requiere un sustrato reflector, si el sustrato no es reflector o no es lo suficientemente reflector para la aplicación destinada, se puede aplicar en primer lugar un material reflector a al menos una parte de sustrato antes de que se aplique la marca de seguridad al mismo. Por ejemplo, se puede aplicar un revestimiento de aluminio reflector a al menos una parte del sustrato antes de formar el elemento de seguridad sobre el mismo. Aún más, el elemento de seguridad se puede conectar con al menos una parte de un sustrato elegido entre sustratos no tintados, sustratos tintados, sustratos fotocrómicos, sustratos tintados-fotocrómicos, sustratos linealmente polarizantes, y sustratos elípticamente polarizantes.

Además, en el elemento de seguridad de acuerdo con la realización mencionada anteriormente puede comprender además uno o más revestimientos o láminas distintas para formar un elemento de seguridad reflector multicapa con características dependientes del ángulo de visión como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos 6.641.874.

Los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento pueden comprender además al menos un revestimiento al menos parcial adicional que puede facilitar la unión, adhesión, o humectación de cualquiera de los diversos revestimientos conectados con el sustrato del elemento óptico. Por ejemplo, el elemento óptico puede comprender un revestimiento de imprimación al menos parcial entre el revestimiento al menos parcial que tiene el primer estado y el segundo estado y una parte del sustrato. Además, el

revestimiento de imprimación puede servir como revestimiento de barrera para evitar la interacción de los ingredientes del revestimiento con la superficie del elemento o sustrato y viceversa.

Ejemplos de revestimientos de imprimación que se pueden usar junto con diversas realizaciones que se desvelan el presente documento incluyen revestimientos que comprenden agentes de acoplamiento, hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento, y las mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, "agente de acoplamiento" significa un material que tiene al menos un grupo capaz de reaccionar, unirse y/o asociarse con un grupo sobre al menos una superficie. En una realización, un agente de acoplamiento puede servir como puente molecular en la interfase de al menos dos superficies que pueden ser superficies similares o distintas. Los agentes de acoplamiento, en otra realización, pueden ser monómeros, oligómeros, prepolímeros y/o polímeros. Tales materiales incluyen compuestos organometálicos tales como silanos, titanatos, circonatos, aluminatos, aluminatos de circonio, hidrolizados de los mismos, y las mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, la expresión "hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento" significa que al menos algunos de todos los grupos hidrolizables del agente de acoplamiento están hidrolizados. Además de agentes de acoplamiento y/o hidrolizados de agentes de acoplamiento, los revestimientos de imprimación pueden comprender otros ingredientes potenciadores de la adhesión. Por ejemplo, el revestimiento de imprimación puede comprender además una cantidad potenciadora de la adhesión de un material que contiene epoxi. Las cantidades potenciadoras de la adhesión de un material que contiene epoxi, cuando se añaden a la composición de revestimiento que contiene un agente de acoplamiento, pueden mejorar la adhesión de un revestimiento aplicado posteriormente en comparación con una composición de revestimiento que contiene un agente de acoplamiento que está básicamente libre del material que contiene epoxi. Otros ejemplos de revestimientos de imprimación que son adecuados para su uso junto con las diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento incluyen las que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.602.603 y en el documento de Patente de Estados Unidos 6.150.430.

10

15

20

40

45

50

55

60

65

Los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones que se desvelan en el presente documento pueden comprender además al menos un revestimiento al menos parcial adicional elegido entre revestimientos fotocrómicos convencionales, revestimientos antireflectores, revestimientos linealmente polarizantes, revestimientos circularmente polarizantes, revestimientos elípticamente polarizantes, revestimientos transicionales, revestimientos de imprimación (tales como los que se han discutido anteriormente), y revestimientos protectores conectados con al menos una parte del sustrato. Por ejemplo, el al menos un revestimiento al menos parcial adicional puede estar sobre al menos una parte del revestimiento al menos parcial que tiene el primer estado y el segundo estado, es decir, como un sobrerrevestimiento; o por debajo de al menos una parte del revestimiento al menos parcial, es decir, un revestimiento de fondo. Además o como alternativa, el revestimiento al menos parcial que tiene el primer estado y el segundo estado puede estar conectado con al menos una parte de una primera superficie del sustrato y el al menos un revestimiento al menos parcial adicional puede estar conectado con al menos una parte de una parte de una segunda superficie del sustrato, en el que la primera superficie está enfrente de la segunda superficie.

Ejemplos de revestimientos fotocrómicos convencionales incluyen revestimientos que comprenden cualquiera de los compuestos fotocrómicos convencionales que se discuten con detalle posteriormente. Por ejemplo, los revestimientos fotocrómicos pueden ser revestimientos fotocrómicos de poliuretano, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.187.444; revestimientos fotocrómicos de resina de aminoplast, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.756.973, 6.432.544 y 6.506.488; revestimientos fotocrómicos de polisilano, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 4.556.605; revestimientos fotocrómicos de poli(met)acrilato, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos 6.602.603, 6.150.430 y 6.025.026, y en el documento de Publicación WIPO WO 01/02449; revestimientos fotocrómicos de polianhídrido, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.436.525; revestimientos fotocrómicos de poliacrilamida, tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.060.001; revestimientos fotocrómicos de resina epoxi, tales como los que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos 4.756.973 y 6.268.055; y revestimientos fotocrómicos de poli(urea-uretano), tales como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos 6.531.076.

Ejemplos de revestimientos linealmente polarizantes incluyen revestimientos que comprenden compuestos dicroicos convencionales tales como los que se han discutido anteriormente.

Como se usa en el presente documento, el término "revestimiento transicional" significa un revestimiento que ayuda a crear un gradiente de las propiedades entre dos revestimientos. Por ejemplo, un revestimiento transicional puede ayudar a crear un gradiente de la dureza entre un revestimiento relativamente duro y un revestimiento relativamente blando. Ejemplos de revestimientos transicionales incluyen películas delgadas basadas en acrilato curadas con radiación.

Ejemplos de revestimientos protectores incluyen revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden películas delgadas basadas en acrilato curadas con radiación, revestimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos tales como sílice, dióxido de titanio y/o dióxido de circonio, revestimientos orgánicos resistentes a la abrasión del tipo que es curable con luz ultravioleta, revestimientos de barrera de oxígeno, revestimientos de escudo UV, y las combinaciones de los

mismos. Por ejemplo, el revestimiento protector puede comprender un primer revestimiento de una película delgada basada en acrilato curada con radiación y un segundo revestimiento que comprende un organosilano. Ejemplos de productos comerciales de revestimiento protector incluyen los revestimientos SILVUE®124 y HI-GARD®, disponibles en SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc., respectivamente.

De acuerdo con realizaciones específicas, la presente divulgación proporciona compuestos que contienen mesógeno que tienen las siguientes estructuras que se desvelan en la Tabla 1.

5

Tabla 1: Estructura de compuestos que contienen mesógeno específicos Estructura y nombre 1,12-bis{2-(4-(4-(4-(4-(4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi)benzoíloxi)fenil)benzoíloxi)hexiloxi

 $1,10-bis(6-(4-(4-(4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi)benzoíloxi)fenil)benzoíloxi)hexiloxi)\ 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorodecil-1,10-diona$

1,12-bis{6-(4-(4-(6-metacriloiloxihexiloxi)benzoíloxi)benzoíloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona

m + n ~ 9,7

1,4-bis{(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoíloxi)fenil)feniloxicarbonil)feniloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)butano-1,4-diona

Ejemplos

10

20

35

40

Los Monómeros de Cristal Líquido (MCL) 1-2 describen la preparación de monómeros de cristal líquido que se usan en los Ejemplos. Los Compuestos Fotocrómicos (CF) 1-4 describen la preparación de los compuestos fotocrómicos que se usan en los Ejemplos. Los Colorantes Dicroicos (CD) 1 y 2 describen los colorantes dicroicos que se usan en los Ejemplos. Los Ejemplos 1-5 describen las formulaciones que contienen los MCL preparados de acuerdo con el método que se describe en la Tabla 2. Los Ejemplos Comparativos 1-7 se prepararon usando monómeros de cristal líquido disponibles en el mercado de acuerdo con el método que se describe en la Tabla 4. El Ejemplo 6 describe la preparación y el ensayo de las muestras revestidas con los Ejemplos 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-7. Se usaron las siguientes abreviaturas para los productos químicos listados:

Al(OiPr)₃ - triisopropilato de aluminio

DHP - 3,4-dihidro-2H-pirano

15 DCC - diciclohexilcarbodiimida

DIAD - azodicarboxilato de diisopropilo

DMAP - 4-dimetilaminopiridina

PPh₃ - trifenilfosfina

PPTS - p-toluenosulfonato de piridina

pTSA - ácido p-toluenosulfónico

NMP - N-metil pirrolidona

BHT - hidroxitolueno butilado

TBD - 1,5,7-triazabiciclo[4,4,0]dec-5-eno

THF - tetrahidrofurano

25 DMF - dimetilformamida

DMA - dimetilanilina

Ejemplo 1 - MCL-1 (un ejemplo no de la presente invención)

30 Etapa 1

Se añadieron a un matraz de reacción ácido 4-hidroxibenzoico (90 gramos (g), 0,65 moles (mol)), etil éter (1000 mililitros (ml)) y ácido p-toluenosulfónico (pTSA) (2 g). La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente. Se añadió a la mezcla 3,4-dihidro-2H-pirano (DHP) (66 g, 0,8 mol). La suspensión se volvió transparente poco después de la adición del DHP y se formó un precipitado cristalino de color blanco. A continuación se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante una noche. Los precipitados resultantes se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con etil éter. Se recuperaron cristales de color blanco como producto (90 g, 62 % de rendimiento). La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) mostró que el producto tenía una estructura consistente con el ácido 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzoico.

Etapa 2

Se añadieron a un matraz de reacción el ácido 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzoico (65,5 g, 0,295 mol) de la Etapa 1, 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol (70,3 g, 0,268 mol), diciclohexilcarbodiimida (DCC) (66,8 g, 0,324 mol), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (3,3 g) y cloruro de metileno (1 l). La mezcla resultante se agitó mecánicamente a 0 °C durante 30 minutos, y a continuación a temperatura ambiente durante 2 horas. Los sólidos resultantes se retiraron por filtración. La solución se concentró hasta que comenzaron a precipitar cristales de color blanco. Se añadió a la mezcla un litro de metanol con agitación. El producto cristalino sólido precipitado se recogió por filtración al vacío y se lavó con metanol. Se recuperaron cristales de color blanco (126 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenilo.

Etapa 3

El producto de la Etapa 2, 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenilo (120 g, 0,26 mol), se disolvió en 1,2-dicloroetano (600 ml) en un matraz de reacción apropiado. Se añadieron metanol (300 ml) y p-toluenosulfonato de piridina (PPTS) (9 g. 36 milimoles (mmol)). La mezcla se calentó a reflujo y se mantuvo a reflujo durante 6 horas. Después de un periodo de reposo a temperatura ambiente durante una noche, los cristales de color blanco precipitados se recogieron por filtración al vacío. Las aguas madre se concentraron y precipitaron más cristales de color blanco con la adición de metanol. El producto combinado (90 g) se lavó con metanol (aproximadamente 300 ml) tres veces y se secó al aire. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-hidroxibenzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenilo.

Etapa 4

10

15

20

30

35

40

45

50

55

60

Se añadieron a un matraz de reacción el producto de la Etapa 3, 4-hidroxibenzoato de 4-(trans-4pentilciclohexil)fenilo (70 g, 190 mmol), 6-cloro-1-hexanol (30 g, 220 mmol), N-metil pirrolidona (NMP) (300 ml), Nal (6 g), y carbonato potásico (57 g, 410 mmol). La mezcla resultante se agitó vigorosamente a 85-90 °C durante 4 horas. La mezcla resultante se extrajo usando una relación en volumen de 1/1 de acetato de etilo/hexanos (1 l) y agua (500 ml). La fase orgánica separada se lavó varias veces con agua para retirar la NMP y a continuación se secó sobre sulfato de magnesio anhidro. Después de concentración, se añadió acetonitrilo para precipitar el producto. Se recogieron cristales de color blanco (76 g) por filtración al vacío. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenilo.

Etapa 5

25 Se añadieron a un matraz de reacción el producto de la Etapa 4, 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4pentilciclohexil)fenilo (2 g, 4,3 mmol), epsilon-caprolactona (2,94 g, 26 mmol), triisopropoxido de aluminio (Al(OiPr)₃) (0.26 g. 1.3 mmol) y cloruro de metileno (40 ml). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 8 horas. Se añadieron a la mezcla hidroxitolueno butilado (BHT) (9 miligramos (mg), 0,04 mmol), DMAP (0,05 g, 0,43 mmol) y N,N-dietilanilina (1,8 g, 15 mmol) y la mezcla se agitó durante media hora. A continuación se añadió a la mezcla cloruro de metacriloílo (1,34 g, 13 mmol) destilado recientemente. Después de agitar a temperatura ambiente durante 8 horas, la mezcla se lavó tres veces con solución acuosa al 5 por ciento en peso de NaOH, tres veces con una solución acuosa 1 Normal (N) de HCl y a continuación una vez más con la solución acuosa al 5 por ciento en peso de NaOH. Obsérvese que dondequiera que se presente un porcentaje en peso el presente documento, se basa en el peso total de la solución. La fase orgánica se separó y se secó sobre MgSO4 anhidro. Después de concentración, se realizó un lavado con metanol por adición de 100 ml de metanol al aceite recuperado con agitación. Después de 10 minutos, la mezcla turbia resultante se mantuvo a temperatura ambiente. Después de que se aclarara la turbidez de la mezcla, se decantó el metanol de la parte superior de la mezcla. Este lavado con metanol se realizó tres veces. El aceite recuperado se redisolvió en acetato de etilo, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró. Se recuperó un líquido viscoso (3,9 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-pentilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1ona, teniendo n una distribución promedio de 6,5 como se representa mediante la siguiente fórmula gráfica.

Ejemplo 2 - MCL-2

Etapa 1

Se siguió el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 1 excepto en que se usaron ácido 4-(8-acriloxioctoxi)benzoico y 4-(4-trans-(6-hidroxihexiloxi)ciclohexil)fenol en lugar de ácido 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzoico y 4-(trans-4pentilciclohexil)fenol. El producto se purificó adicionalmente por separación en columna. RMN mostró que el estructura consistente con 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-(4-trans-(6tenía una hidroxihexiloxi)ciclohexil)fenilo.

Etapa 2

Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 1 excepto en que se usaron el producto de la Etapa 1 anterior, 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-(4-trans-(6-hidroxihexiloxi)ciclohexil)fenilo, cuatro equivalentes de epsiloncaprolactona y 0,5 equivalentes de dicloruro de succinilo en lugar de 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4pentilciclohexil)fenilo, seis equivalentes de epsilon-caprolactona y cloruro de metacriloílo. RMN mostró que el ciclohexiloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)butano-1,4-diona, teniendo m + n una distribución promedio de 9,7 como se representa mediante la siguiente fórmula gráfica.

Compuestos fotocrómicos (CF)

Los CF 1 y 2 se prepararon siguiendo los procedimientos de los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.645.767 y 6.296.785 B1. El análisis por RMN mostró que los productos tenían estructuras consistentes con los siguientes nombres.

- CF-1 3,3-di(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.
- CF-2 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

15 Ejemplo CF-3

5

10

Etapa 1

Se añadieron ortoformiato de trimetilo (32,6 ml, 297,5 mmol) y PPTS (3,0 g, 11,9 mmol) a una suspensión de 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol (20,0 g, 59,5 mmol), cuyo diol se preparó de acuerdo con el procedimiento de la Etapa 1 del Ejemplo 3 que se describe en el párrafo [0448] del documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº 2008/0051575, en metanol y se calentó a reflujo durante 2-3 horas (h). Después de la finalización de la reacción, como se indicó mediante cromatografía en capa fina (TLC), la mezcla se enfrió a temperatura ambiente para proporcionar unos precipitados. Los precipitados resultantes se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con una cantidad mínima de metanol frío. Se recuperó un sólido amorfo de color crema como producto (20,0 g, 95 % de rendimiento). RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 7-etil-2,3,7-trimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

Etapa 2

30

35

40

45

50

Se añadieron bromuro de metil magnesio (474,2 ml, 664,0 mmol) en tolueno (355 ml) y THF (355 ml) a un matraz de fondo redondo de 2 l. El matraz se purgó con nitrógeno y se añadió gota a gota 2,6-dimetil piperidina (55,0 ml, 398,4 mmol). Se añadió en varias porciones con agitación vigorosa el 7-etil-2,3,7-trimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (46,5 g, 132,8 mmol) de la Etapa 1, y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 h. Después de la finalización de la reacción, como se indicó por TLC, la mezcla se vertió cuidadosamente en una solución acuosa al 10 por ciento del peso, basado en el peso total de la solución, de HCl (500 ml) a 0 °C y el pH se ajustó cuidadosamente a 4 mediante la adición de HCl concentrado. La mezcla orgánica-acuosa se agitó durante 10-15 min, se añadió tres veces acetato de etilo usando 500 ml cada vez y se separaron las fases resultantes. El extracto orgánico combinado se secó con sulfato sódico y se concentró al vacío para producir un residuo aceitoso. Se añadió diclorometano al residuo y se agitó para producir unos precipitados. Los precipitados (43,5 g, 97%) se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con una cantidad mínima de diclorometano frío. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 7-etil-3,4-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol.

Etapa 3

Se añadieron a un matraz de reacción el 7-etil-3,4-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-2,5-diol (43,3 g, 128,7 mmol) de la Etapa 2, 1,1-bis(4-metoxifenil)-prop-2-in-1-ol (41,4 g, 154,5 mmol), diclorometano (300 ml), ortoformiato de triisopropilo (30 ml, 154,5 mmol) y PPTS (3,2 g, 12,9 mmol). La suspensión resultante se calentó a reflujo durante 18 h. Después de la finalización de la reacción, como se indicó mediante TLC, la mezcla de reacción se pasó a través de un lecho de sílice (500 g) y el producto se eluyó con cloroformo. Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se concentraron al vacío para producir un residuo aceitoso. El residuo aceitoso (83,9 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 4

Al matraz de reacción que contenía el residuo aceitoso (83,9 g, 143,2 mmol) de la Etapa 3 se añadieron diclorometano (200 ml), ácido 4'-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)bifenil-4-carboxílico, (42,7 g, 143,2 mmol), DMAP (5,2 g, 42,9 mmol) y DCC (29,5 g, 143,2 mmol). La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente hasta que el material de partida se consumió como se indicó por TLC. La mezcla se filtró y el residuo se lavó con diclorometano. El filtrado se concentró para producir un residuo aceitoso. El residuo se recogió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a metanol agitado vigorosamente (500 ml) para producir unos precipitados. Los precipitados resultantes se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con una cantidad mínima de CH₃OH. El precipitado se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 5

10

15

20

25

30

Al matraz de reacción que contenía el precipitado (47 g de peso bruto) de la Etapa 4 se añadieron 1,2-dicloroetano (300 ml), etanol (150 ml) y PPTS (10 g). La mezcla se calentó a reflujo durante 18 h hasta que el material de partida se consumió como se indicó por TLC. El disolvente se retiró al vacío y el residuo se pasó a través de un lecho de sílice (500 g) y se eluyó con diclorometano. Las fracciones que contenían el producto se agruparon y se concentraron para producir un residuo aceitoso. El residuo aceitoso resultante (31,7 g) se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 6

Al matraz de reacción que contenía el residuo aceitoso (31,7 g, 40,5 mmol) de la etapa previa se añadieron diclorometano (100 ml), DCC (10,0 g, 48,5 mmol), DMAP (2,5 g, 20,5 mmol) y ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico (13,0 g, 47,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que el material de partida se consumió como se indicó por TLC. La mezcla de reacción se filtró y el residuo se lavó con diclorometano. El filtrado se concentró para producir un residuo aceitoso. El residuo aceitoso se purificó pasándolo a través de un lecho de sílice (500 g) y se eluyó con hexano:diclorometano (relación de volumen 1:9). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se concentraron al vacío y se produjo una espuma. La espuma se disolvió en una cantidad mínima de diclorometano y se añadió gota a gota a metanol agitado vigorosamente (300 ml) para producir unos precipitados. Los precipitados (15 g) se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con una cantidad mínima de metanol. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-13-etil-6,13-dimetoxi-7-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)benzoíloxi)fenil)benzoíloxi-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

35 Ejemplo CF-4

Etapa 1

Se añadieron a un matraz de reacción 4'-bromoacetofenona (500 g, 2,5 mol), trietilamina (500 ml) y cloruro de metileno (1 l). A esta mezcla agitada, se añadió gota a gota trifluorometanosulfonato de triisopropilsililo (784 g, 2,56 mol) usando un embudo de adición. La reacción fue exotérmica de modo que se controló temperatura por debajo de la ebullición usando un baño de hielo. Después de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. A continuación se añadieron a la mezcla hexanos (1 l) y solución acuosa saturada de bicarbonato sódico (500 ml). La fase orgánica resultante se recogió usando un embudo de decantación, se lavó tres veces con solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se secó sobre MgSO₄ y a continuación se concentró. El aceite de color amarillo recuperado se destiló a continuación usando un aparato de Kugelrohr. Se obtuvo un líquido transparente (890 g) como producto. RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con (1-(4-bromofenil)viniloxi)triisopropilsilano.

50 Etapa 2

55

Se añadieron a un matraz de reacción el producto de la Etapa 1 (580 g, 1,63 mol), acetilenodicarboxilato de dimetilo (220 g, 1,55 mol), 2,3,5,6-tetracloro-(1,4)-benzoquinona (401 g, 1,63 mol) y tolueno (1,1 l). La mezcla se calentó a reflujo durante 6 h y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron hexanos (1 l) a la mezcla. El sólido precipitado se retiró por filtración. A continuación se concentró la solución. Se obtuvo un aceite de color pardusco (980 g) y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 3

Se añadieron a un matraz de reacción el producto en bruto de la Etapa 2 (980 g), ácido acético (178 g, 3 mol) y metanol (450 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente. Se añadió fluoruro potásico (138 g, 2,4 mol) en varias porciones. Media hora después de la finalización de la adición de fluoruro potásico, se añadieron a la mezcla de reacción agua (2 l) y hexanos (2 l) con agitación vigorosa. Precipitó un aceite viscoso a partir de la mezcla. Se decantaron el agua y los hexanos. El aceite se lavó varias veces con agua, se disolvió en acetato de etilo (3 l), se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró hasta que se comenzaron a formar cristales de color blanco. La mezcla se enfrió a continuación en un baño de hielo. Los cristales de color blanquecino precipitados se recogieron

por filtración al vacío. RMN mostró que el producto (198 g) tenía una estructura consistente con 7-bromo-4-hidroxinaftaleno-1,2-dicarboxilato de dimetilo.

Etapa 4

5

10

25

30

35

45

Se añadieron a un matraz de reacción el producto de la Etapa 3 (30 g, 89 mmol), 1,1-difenilprop-2-in-1-ol (18,4 g, 89 mmol), cloruro de metileno (300 ml) y pTSA (1,68 g, 8,9 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 17 horas y a continuación se secó sobre sulfato de magnesio. Después de la retirada de la mayor parte del disolvente, se añadió metanol (200 ml). Precipitaron cristales de color amarillo y se recogieron por filtración al vacío. RMN mostró que el producto (48 g) tenía una estructura consistente con dimetil 8-bromo-5,6-bis(metoxicarbonil)-2,2-difenil-2H-nafto[1,2-blpirano.

Etapa 5

Se añadieron a un matraz de reacción pinacolato de ácido 4-aminofenilborónico (52 g, 0,24 mol), ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzoico (65 g, 0,24 mol), cloruro de metileno (500 ml), DCC (64,4 g, 0,31 mol) y DMAP (2 g, 16 mmol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante unas pocas horas para que la reacción se completara y se continuó la agitación durante aproximadamente 64 horas. Los sólidos se retiraron por filtración. La solución resultante se concentró hasta que se formaron una gran cantidad de cristales de color blanco. Se añadió metanol (1 l) a la mezcla. El sólido de color blanco resultante se recogió por filtración al vacío (102 g). RMN mostró que el producto (48 g) tenía una estructura consistente con 4-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida.

Etapa 6

Colorantes dicroicos

40 Se usaron los siguientes dos colorantes dicroicos, que están disponibles en Mitsubishi Chemical, para preparar individualmente soluciones de monómero de cristal líquido (LCMS) coloreadas con colorante dicroico (es decir, azul o amarillo):

CD-1 es LSR-335 que se informa que es un colorante de color azul de Lote 01 C131; y CD-2 es LSR-120 que se informa que es un colorante de color amarillo de Lote 2D231.

Ejemplos 8-30

Los Ejemplos 8-30 se prepararon de acuerdo con la formulación listada en la Tabla 2 usando los MCL, CD y CF específicos listados en la Tabla 3 como se describe a continuación.

Tabla 2

Materiales	Porcentaje de peso (basado en el peso total de la solución a menos que se especifique otra cosa)	
Sólidos de MCL: RM-257 ⁽¹⁾	30	
RM-105 ⁽²⁾	12	
MCL-1 a 7	18	
Disolvente ⁽³⁾	40	
Iniciador ⁽⁴⁾	1,5 basado en los sólidos de MCL	
Estabilizador ⁽⁵⁾	0,1 basado en los sólidos de MCL	

Colorante cuando está presente (CD o CF)	2,0 basado en los sólidos de MCL
--	----------------------------------

- (1) RM-257 es un monómero de cristal líquido disponible en EMD Chemicals, Inc. y se informa que tiene la fórmula molecular de C₃₃H₃₂O₁₀.
- (2) RM-105 es un monómero de cristal líquido disponible en EMD Chemicals, Inc. y se informa que tiene la fórmula molecular de C₂₃H₂₆O₆.
- (3) El disolvente fue un 99 por ciento en peso de anisol y un 1 por ciento en peso de tensioactivo comercializado como aditivo BYK®-346 por BYK Chemie, USA.

 (4) El iniciador fue IRGACURE® 819, un fotoiniciador que está disponible en Ciba-Geigy Corporation.
- (5) El estabilizador fue 2-metil hidroquinona.

Tabla 3

Ejemplo Nº	MCL Nº	Colorante
3 *	2	
4	2	CF-3
5	2	CF-2
* un ejemplo no de la presente invención		

A un vial (20 ml) que contenía una barra de agitación magnética se añadió cada monómero de cristal líquido, estabilizador, e iniciador. El disolvente se añadió a los contenidos del vial, y el vial se tapó y se envolvió con papel de aluminio y a continuación se colocó sobre un agitador magnético. La mezcla resultante se calentó a 80 °C y se agitó durante aproximadamente 30 min hasta que la solución se volvió transparente. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se tomó una pequeña gota de solución con un capilar para el estudio de transición de fase. Si era necesario un colorante, se añadió a la solución transparente y se calentó a 80 ℃ con agitación durante 30 min para su disolución. A continuación, la solución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se almacenó en oscuridad.

Ejemplos Comparativos (EC) 1-7

10

15

Los Ejemplos Comparativos (EC) 1-7 se prepararon siguiendo el procedimiento que se ha usado para los Ejemplos 8-30 excepto por la formulación que se lista en la Tabla 4 que usa los colorantes específicos que se listan en la Tabla 5.

Tabla 4

Materiales	Porcentaje de peso (basado en el peso total de la solución a menos que se especifique otra cosa)
Solitos de MCL: RM-257 ⁽¹⁾ RM-105 ⁽²⁾	32,5 32,5
Disolvente ⁽³⁾	35
Iniciador ⁽⁴⁾	1,5 basado en los sólidos de MCL
Estabilizador ⁽⁵⁾	0,1 basado en los sólidos de MCL
Colorante cuando está presente (CD o CF)	2,0 basado en los sólidos de MCL

Tabla 5

Ejemplo Comparativo Nº	Colorante
1	
2	CF-4
3	CF-3
4	CF-1
5	CF-2
6	CD-2

7	CD-1
---	------

Ejemplo 6 - Preparación de muestras revestidas con los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos

Se siguieron los procedimientos que se describen en lo sucesivo en el presente documento en las Partes A-D para preparar revestimientos al menos parciales de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos sobre las superficies de sustrato. Se determinaron las transiciones de fase de cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo mediante el procedimiento que se describe en la Parte E.

Parte A - Limpieza del sustrato

10

20

Se obtuvieron sustratos cuadrados que medían 5,08 cm por 5,08 cm por 0,318 cm (2 pulgadas (in.) por 2 in. por 0,125 in.) preparados a partir de monómero CR-39[®] de Homalite, Inc. Cada sustrato se limpió por frotado con un tejido empapado en acetona y se secó con una corriente de gas nitrógeno.

15 Parte B - Aplicación de la capa de alineación

Una solución de una red de polímero foto-orientable, disponible como solución STARALIGN® 2200 CP10 de Huntsman Advanced Materials, se diluyó al 4 por ciento en peso en ciclopentanona. La solución resultante se aplicó mediante revestimiento por giro a una parte de la superficie del sustrato de ensayo dispensando aproximadamente 1,0 ml de la solución STARALIGN® y girando los sustratos a 1000 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 segundos. A continuación, los sustratos revestidos y colocaron en un horno que se mantuvo la 135 °C durante 30 minutos.

Para la capa de alineación producida por frotamiento, se disolvió triacetato de celulosa (TAC) en ciclopentanona al 4 por ciento en peso y se aplicó mediante revestimiento por giro a una parte de la superficie del sustrato de ensayo dispensando aproximadamente 1,0 ml de la solución de TAC y girando los sustratos a 500 rpm durante 3 segundos seguido de 1000 rpm durante 10 segundos. A continuación, los sustratos revestidos se colocaron en un horno que se mantuvo a 140 °C durante 60 minutos.

30 Parte C - Orientación de la capa de alineación

Después de la aplicación, la red de polímero foto-orientable se ordenó al menos parcialmente por exposición a radiación ultravioleta linealmente polarizada durante 5 minutos con un pico de intensidad de 80-100 W/m² de UVA (320-390 nm) como se mide usando un Radiómetro International Light Research, Modelo IL-1700 con un sistema detector que comprendía un detector Modelo SED033, Filtro B y difusor. La visualización de salida del radiómetro se corrigió (conjunto de valores de factor) frente a un Calibrador de Calibración Óptica Licor 1800-02 para visualizar valores que representan vatios por metro cuadrado de UVA. La fuente de radiación UV polarizada linealmente fue una lámpara de arco de mercurio (Modelo 69910) de Newport Oriel equipada con un controlador de intensidad Modelo 68951. La fuente de luz se orientó de modo que la radiación se polarizara linealmente en un plano perpendicular a la superficie del sustrato. Después de ordenar al menos una parte de la red de polímero foto-orientable, los sustratos se enfriaron a temperatura ambiente y se conservaron cubiertos.

Los sustratos que tenían la capa de TAC se orientan por frotamiento unidireccional de la superficie revestida con terciopelo 20 veces.

45

50

35

40

Parte D - Aplicación de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos

Antes de la aplicación, se añadió MgSO₄ al 10 por ciento en peso a cada uno de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos y la mezcla resultante se agitó durante una hora a temperatura ambiente y se sometió a filtración centrifuga usando un dispositivo de filtración Millipore Ultrafree-MC (Durapore PVDF 5 um) en una centrífuga Sorvall Legend Micro 21 a 10.000 rpm durante 5 min. Se tomó una pequeña gota de filtrado mediante un capilar para el estudio de transición de fase. El material que no se usó para la etapa de revestimiento posterior se almacenó en oscuridad.

Los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se aplicaron mediante revestimiento por giro a la capa alineada sobre los sustratos mediante revestimiento por giro a una parte de la superficie del sustrato de ensayo dispensando 400 μl de la solución y girando los sustratos a 400 rpm durante 9 segundos seguido de 800 rpm durante 15 segundos. Se usó un procesador de giro de Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) para el revestimiento por giro. A continuación, los sustratos revestidos se colocaron en un horno de convección que se mantuvo de 5 °C a 10 °C menos que la correspondiente temperatura de aclaramiento (la temperatura a la cual los cristales líquidos se transforman en el estado isotrópico, como se indica en la Tabla 6) de 10 a 15 minutos seguido de curado bajo una lámpara ultravioleta en una Cámara de Irradiación BS-03 de Dr. Gröbel en una atmósfera de nitrógeno durante 30 minutos con un pico de intensidad de 11-16 W/m² de UVA.

Parte E - Medida de las temperaturas de transición de fase del cristal líquido

Se determinaron las temperaturas de transición de fase usando un microscopio óptico polarizado Leica DM 2500 M equipado con una etapa caliente Linkam LTS 120 y un controlador de temperatura Linkam PE 94. Se colocó una pequeña gota de solución de una piqueta capilar sobre un portaobjetos del microscopio, y se usó una corriente de nitrógeno para evaporar el disolvente. El portaobjetos se montó sobre el portamuestras de modo que el punto del resto del cristal líquido estuviera en la ruta óptica del microscopio. Las temperaturas de transición de fase se midieron observando las muestras durante el calentamiento a una velocidad de 10 °C/min comenzando a 25 °C. La fase por debajo de 25 °C no se determinó. La muestra se calentó hasta que se alcanzó la fase isotrópica y a continuación se enfrió a 10 °C/min hasta 25 °C para determinar las temperaturas de transición de fase durante el proceso de enfriamiento como se indica en la Tabla 6. Las fases de los cristales líquidos se determinaron de acuerdo con la textura que apareció durante los procesos de calentamiento y enfriamiento. Se usó Textures of Liquid Crystals de Dietrich Demus y Lothar Richter, publicado por Verlag Chemie, Weinheim & Nueva York in 1978 en la identificación de las diferentes fases de cristal líquido que se listan en la Tabla 6.

15

20

10

Se usaron las siguientes abreviaturas en la tabla: N representa la fase Nemática; I representa la fase Isotrópica. Obsérvese que todos los números representan la temperatura en °C a la que aparece la abreviatura de la fase adyacente. Cada medida de fase que se separa por // significa que la fase se prolonga hasta la siguiente temperatura o intervalo de temperatura listado. Por ejemplo, 25 N // 37 I, indica que la fase Nemática se presenta de 25 °C hasta aproximadamente 37 °C, cuando aparece la fase Isotrópica. La observación de la fase de las muestras comenzó a temperatura ambiente (25 °C) y se informó la siguiente temperatura de transición de fase.

Tabla 6

Ejemplo Nº	Temperatura de transición de fase
Ejemplo 3	25 N // 62 I // 56 N
Ejemplo 4	25 N // 58 I // 53 N
Ejemplo 5	25 N // 48 I // 44 N
EC 1	25 N // 83 I // 74 N
EC 2	25 N // 80 I // 72 N
EC 3	25 N // 78 I // 70 N
EC 4	25 N // 75 I // 65 N
EC 5	25 N // 76 I // 67 N
EC 6	25 N // 83 I // 75 N
EC 7	25 N // 78 I // 72 N

Parte F - Medidas de la relación de absorción y la respuesta óptica

25

30

Se determinaron las relaciones de absorción para cada sustrato que tenía un revestimiento que contenía colorantes dicroicos (CD) como sigue a continuación. Un espectrofotómetro Cary 6000i UV-Visible se equipó con un soporte de muestra con centrado automático montado en una etapa de rotación (Modelo M-060-PD de Polytech, PI) y el software apropiado. Se colocó un analizador polarizador (polarizador Moxtek PROFLUX®) en el haz demuestra antes de la muestra. El instrumento se ajustó con los siguientes parámetros: Velocidad del barrido = 600 nm/min; Intervalo de datos = 1,0 nm; Tiempo de integración = 100 ms; Intervalo de absorbancia = 0-6,5; Modo Y = absorbancia; Modo X = nanómetros; y el intervalo del barrido fue de 380 a 800 nm. Las opciones se ajustaron para 3,5 SBW (ancho de banda de rendija), y doble para el modo de haz. Las opciones de la línea de base se ajustaron para corrección Cero/línea de base. Además, había filtros de Densidad Neutra de Filtrado de 1,1 y 1,5 (~2,6 en conjunto) en la ruta de referencia para todos los barridos. Las muestras de sustratos revestidos se ensayaron en aire, a temperatura ambiente (22,7 °C \pm 2,4 °C) mantenida por el sistema de acondicionamiento de aire de laboratorio.

35

45

La orientación del polarizador de muestra para que fuera paralelo y perpendicular al polarizador del analizador se consiguió de la siguiente manera. El Cary 6000i se ajustó a 443 nm para las muestras que contenían CD-2 y a 675 nm para las muestras que contenían CD-1, y se monitorizó la absorbancia a medida que la muestra rotaba en pequeños incrementos (de 0,1 a 5 grados, por ejemplo, 5, 1, 0,5 y 0,1 grados). La rotación de la muestra se continuó hasta que se maximizó la absorbancia. Esta posición se definió como la posición perpendicular o de 90 grados. La posición paralela se obtuvo rotando la etapa 90 grados en dirección de las agujas del reloj o en contra de las agujas del reloj. La alineación de las muestras se consiguió con ± 0,1°.

El espectro de absorción se recogió tanto a 90 como a 0 grados para cada muestra. El análisis de datos se llevó a cabo con el software Igor Pro disponible en WaveMetrics. Los espectros se cargaron en Igor Pro y se usaron las absorbancias para calcular las relaciones de absorción a 443 nm y 675 nm. Las relaciones de absorción calculadas se listan en la Tabla 7.

La $\lambda_{\text{max-vis}}$ en el intervalo de luz visible es la longitud de onda del espectro visible a la que se produce la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocrómico o del colorante dicroico. La $\lambda_{\text{max-vis}}$ se determinó por ensayo del sustrato revestido en un espectrofotómetro Cary 6000i UV-Visible.

5

- Antes del ensayo de respuesta en un banco óptico, los sustratos que tenían compuestos fotocrómicos en los revestimientos se acondicionaron por exposición de los mismos a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de la fuente para preactivar las moléculas fotocrómicas. La irradiancia UVA en la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor Modelo Li-1800 y se encontró que era 22,2 vatios por metro cuadrado. Las muestras se colocaron a continuación bajo una lámpara halógena (500 W, 120 V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm de la lámpara para decolorar, o inactivar, el compuesto fotocrómico de las muestras. La emitancia luminosa de la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era 21,9 klux. Las muestras se mantuvieron a continuación en un ambiente oscuro durante al menos 1 hora antes del ensayo para enfriar y continuar la decoloración hasta el estado fundamental.
- Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de los sustratos revestidos y derivar la relación de absorción y las propiedades fotocrómicas. Cada muestra de ensayo se colocó en el banco óptico con una fuente de luz activante (una lámpara de arco de xenón de 300 W de Newport/Oriel Modelo 66485 equipada con un obturador de alta velocidad controlado por ordenador UNIBLITZ® VS-25 que se cerraba momentáneamente durante la recogida de datos de modo que la luz dispersada no interfiriera con el proceso de recogida de datos, un filtro de paso de banda KG-1 de 3 mm de SCHOTT®, que eliminaba la radiación de longitud de onda corta, un filtro o filtros de densidad neutra para la atenuación de la intensidad y una lente concentradora para la colimación del haz) posicionada con un ángulo de incidencia de 30° a 35° con respecto a la superficie de la muestra de ensayo. La lámpara de arco se equipó con un controlador de intensidad luminosa (Newport/Oriel modelo 68950).
- Se posicionó una fuente luminosa de banda ancha para monitorizar las medidas de respuesta de forma perpendicular a la superficie de la muestra de ensayo. El aumento de señal de las longitudes de onda visibles más cortas se obtuvo recogiendo y combinando separadamente luz filtrada de una lámpara halógena de tungsteno de 100 W (controlada por una fuente de alimentación de tensión constante LAMBDA® UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcado con el extremo separado. La luz proveniente de un lado de la lámpara halógena de tungsteno se filtró con un filtro KG1 de SCHOTT® para absorber el calor y un filtro B-440 de HOYA® para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz se filtró con un filtro KG1 de SCHOTT® o no se filtró. La luz se recogió enfocando la luz desde cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcado con el extremo separado, y se combinó posteriormente en una fuente luminosa que emergía desde el extremo individual del cable. Se unió un tubo de luz de 4" (10,2 cm) al extremo individual del cable para asegurar una mezcla apropiada. La fuente luminosa de banda ancha se equipó con un obturador de alta velocidad controlado por ordenador UNIBLITZ® VS-25 que se abría momentáneamente durante la recogida de datos.
- La polarización de la fuente luminosa se consiguió pasando la luz del extremo individual del cable a través de un Polarizador Moxtek de PROFLUX® colocado en una etapa de rotación monitorizada y controlada por ordenador (Modelo M-061-PD de Polytech, PI). El haz de monitorización se ajustó de modo que un plano de polarización (0°) fuera perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) fuera paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se procesaron en aire, a 23 °C ± 0,1 °C mantenida mediante una célula de aire de temperatura controlada.
- Para alinear cada muestra, se añadió un segundo polarizador a la ruta óptica. El segundo polarizador se ajustó a 90° del primer polarizador. La muestra se colocó en una célula de aire en un soporte de centrado automático montado en una etapa de rotación (Modelo Nº M-061, PD de Polytech, PI). Se dirigió un haz láser (láser de diodo Coherent -ULN 635) a través de los polarizadores cruzados y la muestra. La muestra se hizo rotar (en etapas de 3° como movimiento de curso y en etapas de 0,1° como movimiento fino) para encontrar la transmisión mínima. En este punto la muestra se alineó paralela o perpendicular al polarizador Moxtek y al segundo polarizador así como se retiró el haz de láser de diodo de la ruta óptica. La muestra se alineó ± 0,2° antes de cualquier activación.
- Para llevar a cabo las mediciones, cada muestra de ensayo que contenía un colorante fotocrómico se expuso a 6,7 W/m² de UVA de una fuente de luz activante de 10 a 20 minutos para activar el compuesto fotocrómico. Se usó un Radiómetro International Light Research (Modelo IL-1700) con un sistema detector (detector Modelo SED033, Filtro B, y difusor) para verificar la exposición al principio de cada día. A continuación se pasó luz de la fuente de monitorización que estaba polarizada en el plano de polarización de 0° a través de la muestra revestida y se enfocó en una esfera de integración de 1" (2,5 cm), que se conectó a un espectrofotómetro OCEAN OPTICS® S2000 usando un cable de fibra óptica de función individual. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando software OCEAN OPTICS® OOIBase32 y OOIColor, y software propietario PPG. Mientras que el material fotocrómico estaba activado, la posición de la lámina polarizante se hizo rotar hacia delante

y hacia atrás para polarizar la luz de la fuente luminosa de monitorización al plano de polarización de 90° y volver. Se recogieron datos durante aproximadamente 600 a 1200 segundos en intervalos de 5 segundos durante la activación. Para cada ensayo, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger datos en la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

5

10

15

Se obtuvieron los espectros de absorción y se analizaron para cada muestra de ensayo usando el software Igor Pro (disponible en WaveMetrics). Se calculó el cambio de la absorbancia en cada dirección de polarización para cada muestra de ensayo restando la medida de absorción a tiempo 0 (es decir, sin activar) para las muestras a cada longitud de onda ensayada. Se obtuvieron los valores de absorbancia media en la región del perfil de activación en la que la respuesta fotocrómica ante el compuesto fotocrómico estaba saturada o casi saturada (es decir, las regiones en las que la absorbancia medida no aumentó o no aumentó significativamente con el tiempo) para cada muestra promediando la absorbancia en cada intervalo de tiempo en esta región. Se extrajeron los valores de absorbancia media en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondientes a $\lambda_{\text{max-vis}}$ +/- 5 nm para las polarizaciones a 0° y 90°, y la relación de absorción para cada longitud de onda en este intervalo se calculó dividiendo la mayor absorbancia media entre la absorbancia media menor. Para cada longitud de onda extraída, se promediaron de 5 a 100 puntos de datos. A continuación se calculó la relación de absorción media para el compuesto fotocrómico promediando estas relaciones de absorción individuales.

20

25

El cambio en la densidad óptica (Δ DO) del estado decolorado al estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar radiación ultravioleta que cambiara la lente de ensayo desde el estado decolorado a un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron datos en intervalos seleccionados de tiempo, midiendo la transmitancia del estado activado, y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula: Δ DO = $\log(\%Tb/\%Ta)$, en la que %Tb es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

La vio

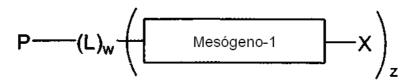
La vida media de decoloración (T1/2) es el intervalo de tiempo en segundos para el que Δ DO de la forma activada del compuesto fotocrómico en las muestras de ensayo alcanza la mitad del Δ DO medido después de quince minutos, o después de que se consiga la saturación o la casi saturación, a temperatura ambiente después de la retirada de la fuente de luz activante, por ejemplo, cerrando el obturador. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Ejemplo Nº	λ _{max-vis} (nm)	Relación de absorción	T ½ (segundos)
Ejemplo 4	579	3,78	167
Ejemplo 5	586	1,20	85
EC 2	466	6,79	3042
EC 3	581	4,72	> 3600
EC 4	559	1,25	1065
EC 5	585	1,33	1590
EC 6	443	7,28	
EC 7	678	5,18	

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de cristal líquido que comprende:
 - un compuesto que contiene mesógeno, representado por la siguiente estructura:



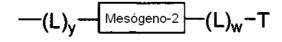
en la que

10

5

a) cada X es independientemente:

un grupo representado por



15

en el que w es 1, y es un número entero de 2 a 25, y z es 1 y en $-(L)_{y^-}$ y $-(L)_{w^-}$ ninguno de dos grupos arileno están unidos por un enlace sencillo; o un resto del mismo;

20

b) cada P es un grupo reactivo seleccionado independientemente entre un grupo Q, amino, alquilamino, nitro, acrilato, metacrilato, 2-cloroacrilato, 2-fenilacrilato, acriloilfenileno, acrilamida, metacrilamida, 2-cloroacrilamida, 2-fenilacrilamida, oxetano, glicidilo, ciano, vinil éter, éster de vinilo, un derivado de estireno, siloxano, derivados de etilenimina, o grupos sustituidos o sin sustituir, quirales o no quirales, monovalentes o divalentes, elegidos entre radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en donde los sustituyentes se eligen independientemente entre alquilo, alcoxi, amino, cicloalquilo, alquilalcoxi, fluoroalquilo, ciano, cianoalquilo, cianoalcoxi o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sustituido o sin sustituir:

30

25

c) el grupo Q es hidroxi, amina, alquenilo, alquinilo, azido, sililo, sililhidruro, oxi(tetrahidro-2H-piran-2-ilo), tiol, isocianato, tioisocianato, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamilo, 2-(metacriloxi)etilcarbamilo, aziridinilo, aliloxicarboniloxi, epoxi, ácido carboxílico, derivados de ácido carboxílico seleccionados particularmente entre éster carboxílico, amida y anhídrido carboxílico, o haluro de acilo, preferentemente los derivados de ácido carboxílico se seleccionan entre éster de ácido itacónico, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno:

35

40

d) cada L se elige independientemente en cada aparición, igual o diferente, entre un enlace sencillo, un espaciador polisustituido, monosustituido, sin sustituir o ramificado elegido independientemente entre arileno, alquileno (C_1-C_{30}) , alquilen (C_1-C_{30}) carboniloxi, alquilen (C_1-C_{30}) amino, alquilen (C_1-C_{30}) siloxilo, perfluoroalquileno (C_1-C_{30}) , perfluoroalquileno (C_1-C_{30}) siloxilo, alquilen (C_1-C_{30}) siloxilo, alquilen (C_1-C_{30}) carbonilo, alquilen (C_1-C_{30}) carbonilo, alquilen (C_1-C_{30}) aminocarbonilo, alquilen (C_1-C_{30}) aminocarbonilo, alquilen (C_1-C_{30}) aminocarbonilamino, alquilen (C_1-C_{30}) audilen (C_1-C_{30}) aminocarbonilamino, alquilen (C_1-C_{30}) alquil

45

e) el grupo R se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_{18} , alcoxi C_1 - C_{18} , alcoxicarbonilo C_1 - C_{18} , cicloalquilo C_3 - C_{10} , cicloalcoxi C_3 - C_{10} , poli(alcoxi C_1 - C_{18}) o un grupo alquilo C_1 - C_{18} de cadena lineal o ramificado que está sin sustituir o sustituido con ciano, flúor, cloro, bromo, o alcoxi C_1 - C_{18} , o polisustituido con flúor, cloro o bromo; v

50

f) los grupos Mesógeno-1 y Mesógeno-2 son cada uno independientemente un grupo de cristal líquido de tipo calamítico rígido, un grupo de cristal líquido de tipo banana rígida o un grupo de cristal líquido de tipo discótico rígido;

g) el grupo T se selecciona entre P e hidrógeno, arilo, alquilo, alcoxi, alquilalcoxi, alcoxialcoxi, polialquiléter, alquilo (C_1-C_6) -alcoxi (C_1-C_6) -alquilo (C_1-C_6) -polietilenoxi y polipropilenoxi.

55

- un compuesto seleccionado entre un compuesto fotocrómico, un compuesto dicroico y un compuesto fotocrómico-dicroico; y
- opcionalmente un polímero de cristal líquido.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que los grupos Mesógeno-1 y Mesógeno-2 en el compuesto que contiene mesógeno tienen independientemente una estructura representada por:

$$-[S^{1}]_{c}-[G^{1}-[S^{2}]_{d}]_{d'}-[G^{2}-[S^{3}]_{e}]_{e'}-[G^{3}-[S^{4}]_{f}]_{f'}-S^{5}-$$

en la que:

5

10

15

40

45

50

55

60

65

(i) cada G¹, G² y G³ se elige independientemente en cada aparición entre: un grupo divalente elegido entre: un grupo aromático sin sustituir o sustituido, un grupo alicíclico sin sustituir o sustituido, un grupo heterocíclico sin sustituir o sustituido y mezclas de los mismos, en donde los sustituyentes se eligen entre: tiol, hidroxialquilo (C₁-C₁₈), isocianatoalquilo (C₁-C₁₈), acriloiloxi, acriloiloxialquilo (C₁-C₁₈), halógeno, alcoxi C₁-C₁₈, poli(alcoxi C₁-C₁₈), amino, aminoalquileno (C₁-C₁₈), alquilamino C₁-C₁₈, di-alquil (C₁-C₁₈)amino, alquilo C₁-C₁₈, alquenilo C₂-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈, alquiloxicarboniloxi C₁-C₁₈, ariloxicarboniloxi, perfluoroalquil (C₁-C₁₈)amino, di-(perfluoroalquil (C₁-C₁₈))amino, acetilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, isocianato, amido, ciano, nitro, un grupo alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal o ramificado que está monosustituido con ciano, halo o alcoxi C₁-C₁₈, o polisustituido con halo, y un grupo que comprende una de las siguientes fórmulas: -M(T)_(t-1) y -M(OT)_(t-1), en las que M se elige entre aluminio, antimonio, tantalio, titanio, circonio y silicio, T se elige entre radicales organofuncionales, y t es la valencia de M;

- 20 (ii) c, d, e y f se eligen cada uno independientemente entre un número entero que varía de 0 a 20, inclusive; d', e' y f son cada uno independientemente un número entero de 0 a 4 con la condición de que la suma de d' + e' + f sea al menos 2; y cada S¹, S², S³, S⁴ y S⁵ se elige independientemente en cada aparición entre una unidad espaciadora elegida entre:
- 25 (A) $-(CH_2)_{g^-}$, $-(CF_2)_{h^-}$, $-Si(CH_2)_{g^-}$ o $-(Si(CH_3)_2O)_{h^-}$, en las que g se elige independientemente en cada aparición entre 1 y 20 y h es un número entero de 1 a 16 inclusive;
 - (B) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, $-C(Z')_2-C(Z')_2$ -, o un enlace sencillo, en las que Z se elige independientemente en cada aparición entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo C_1-C_6 , y Z' se elige independientemente en cada aparición entre alquilo, cicloalquilo y arilo C_1-C_6 ; o
- 30 (C) -O-, -C(O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(O)-, -S(O)(O)-, -(O)S(O)O-, -O(O)S(O)O- o un resto alquileno C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificado, estando dicho resto alquileno C₁-C₂₄ sin sustituir, monosustituido con ciano o halo, o polisustituido con halo;

con la condición de que cuando dos unidades espaciadores que comprenden heteroátomos están unidas entre sí las unidades espaciadoras se unen de modo que los heteroátomos no estén unidos directamente entre sí y que cuándo S_1 y S_5 están unidos a otro grupo, se unen de modo que los dos heteroátomos no estén unidos directamente entre sí.

- 3. La composición de cristal líquido de la reivindicación 1, en la que el compuesto que contiene mesógeno se selecciona entre el siguiente grupo de compuestos que tienen la nomenclatura IUPAC:

 - b)1,12-bis(6-(4-(4-(4-(4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi)benzoíloxi)fenil)benzoíloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-di-ona;
- d)1,12-bis{6-(4-(4-(6-metacriloiloxihexiloxi)benzoíloxi)benzoíloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona;

 - f) 1,4-bis{(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoíloxi)-fenil)feniloxicarbonil)feniloxi)-6-oxohexiloxi

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto que contiene mesógeno es un monómero de cristal líquido o un resto del mismo.

- 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto que contiene mesógeno es un monómero difuncional que se puede incorporar a un esqueleto de polímero.
 - 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que está presente el polímero de cristal líquido y es un copolímero en bloque o no en bloque que comprende el resto del compuesto que contiene mesógeno incorporado al polímero.
 - 7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos uno de un material fotosensible, un material no fotosensible y uno o más aditivos, en la que los uno o más aditivos se seleccionan entre el grupo que consiste en un cristal líquido, un aditivo de control de las propiedades de cristal líquido, un material óptico no lineal, un colorante, un estimulador de alineación, un potenciador cinético, un fotoiniciador, un iniciador térmico, un tensioactivo, un inhibidor de la polimerización, un disolvente, un estabilizador de luz, un estabilizador térmico, un agente de liberación de molde, un agente del control de reología, un gelificador,

ES 2 432 069 T3

un agente de nivelación, un secuestrador de radicales libres, un agente de acoplamiento, un aditivo de control de la inclinación, un material polimérico en bloque o no en bloque y un estimulador de adhesión.

- 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que al menos un compuesto fotocrómico o un compuesto fotocrómico-dicroico se selecciona entre el grupo que consiste en naftopiranos condensados con indeno, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, espirofluoroeno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinolinopiranos, fluoroantenopiranos, espiropiranos, benzoxazinas, naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(indolina)fluorantenoxazinas, espiro(indolina)quinoxazinas, fulgidas, fulgimidas, diariletenos, diarilalquiletenos, diarilalqueniletenos, compuestos fotocrómicos no térmicamente reversibles y mezclas de los mismos.
 - 9. Artículo de fabricación que comprende la composición de cristal líquido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15. 10. El artículo de fabricación de la reivindicación 9, que es un elemento óptico que comprende:

un sustrato; v

una capa al menos parcial sobre al menos una parte del sustrato, comprendiendo la capa la composición de cristal líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

20

30

35

10

- 11. El elemento óptico de la reivindicación 10, en el que la capa al menos parcial
 - está al menos parcialmente alineada exponiendo al menos una parte de la capa a al menos uno de un campo magnético, un campo eléctrico, radiación linealmente polarizada y fuerza de cizallamiento; o
- está adaptada para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a al menos la radiación actínica y volver al primer estado en respuesta a energía térmica, preferentemente la capa al menos parcial está adaptada para polarizar linealmente al menos la radiación transmitida en al menos uno del primer estado y el segundo estado; o
 - comprende una fase de cristal líquido que tiene al menos una de una fase nemática, una fase esméctica o una fase nemática quiral.
 - 12. El elemento óptico de cualquiera de las reivindicaciones 10 o 11, en donde el elemento óptico se elige entre un elemento oftálmico, elegido preferentemente entre una lente correctora, una lente no correctora, una lente de contacto, una lente intraocular, una lente de aumento, una lente protectora y un visor; un elemento de visualización, elegido preferentemente entre una pantalla, un monitor y un elemento de seguridad; una ventana; un espejo; y un elemento de célula de cristal líquido activa o pasiva.
 - 13. El artículo de fabricación de la reivindicación 9, que es una célula de cristal líquido que comprende:
- un primer sustrato que tiene una primera superficie;
 - un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en donde la segunda superficie del segundo sustrato está opuesta y separada de la primera superficie del primer sustrato de modo que define una región;
 - la composición de cristal líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 posicionada dentro de la región definida por la primera superficie y la segunda superficie; y
- opcionalmente una capa al menos parcial elegida entre capas linealmente polarizantes, capas circularmente polarizantes, capas elípticamente polarizantes, capas fotocrómicas, capas reflectoras, capas tintadas, capas de retardo y capas de vista gran angular, conectada con al menos una parte de una superficie de al menos uno del primer sustrato y el segundo sustrato.
- 50 14. La célula de cristal líquido de la reivindicación 13, en donde la célula es una célula pixelada que comprende una pluralidad de regiones o compartimentos.
 - 15. Método de formación de un elemento oftálmico que comprende:
- formular una composición de cristal líquido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 revistiendo al menos una parte de un sustrato con la composición de cristal líquido; alinear al menos parcialmente al menos una parte de la composición de cristal líquido en el revestimiento; y curar la capa de revestimiento de cristal líquido.

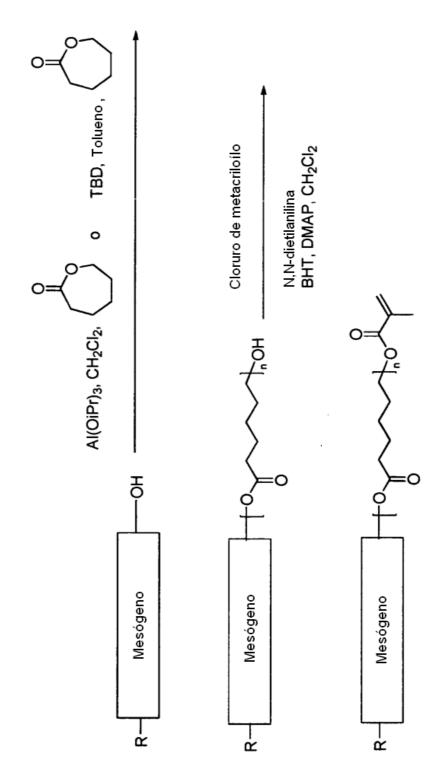
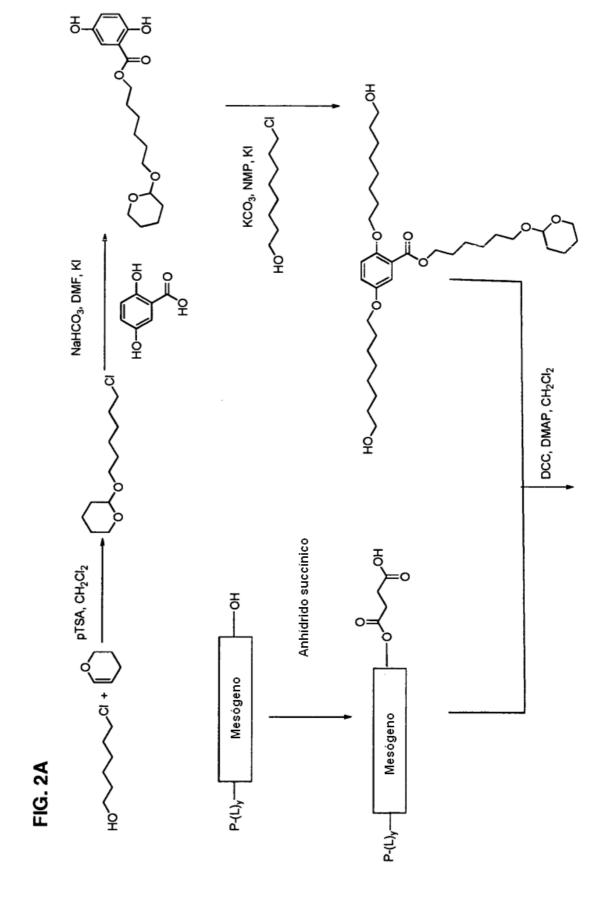
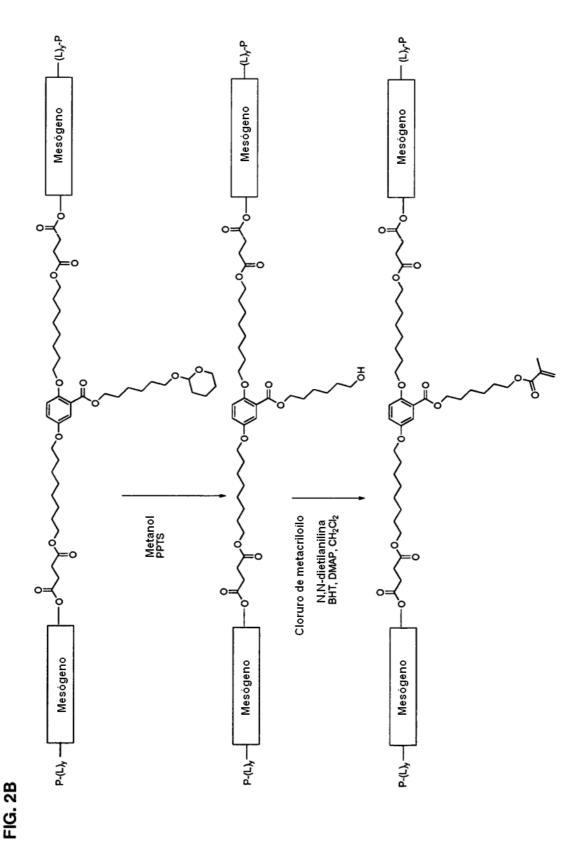


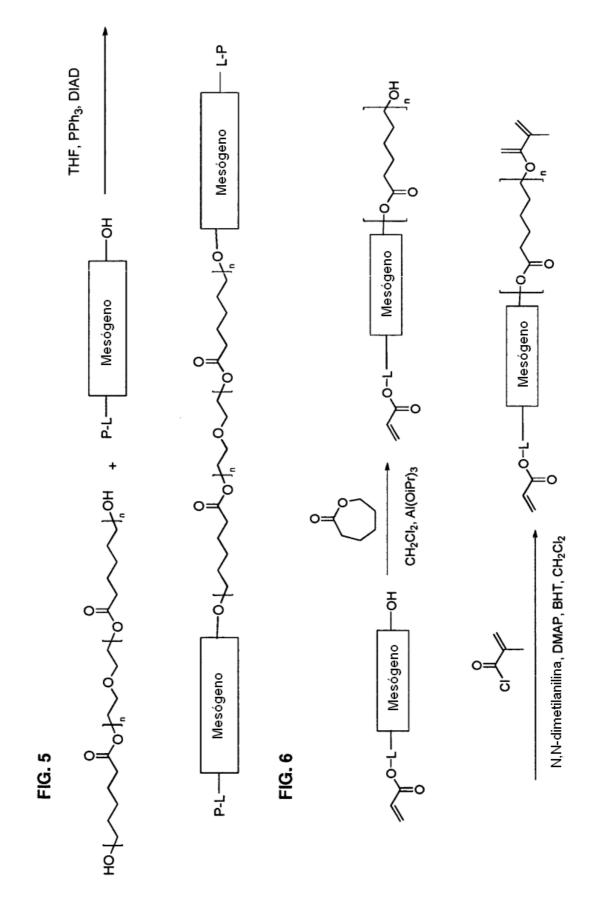
FIG. 1





DCC, DMAP, CH₂C₁ PPTS, CICH₂CH₂CI, metanol DCC, DMAP, CH₂Cl₂ THF, DMAP

45



Cloruro de metacriloílo N,N-dietilanilina, BHT, DMAP, CH₂Cl₂ Al(OiPr)₃, CH_2Cl_2 , 0 =Mesógeno Mesógeno Mesógeno <u>۲</u> ۲ ا 4

<u>ਜ਼</u>

