

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 725**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

B42D 15/00 (2006.01)

C09K 19/58 (2006.01)

C09K 19/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10722053 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2509792**

54 Título: **Marcaje modificado a base de polímeros de cristales líquidos quirales**

30 Prioridad:

08.12.2009 US 267654 P

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

25.09.2014

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (100.0%)
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, CH**

72 Inventor/es:

**TILLER, THOMAS;
GREMAUD, FRÉDÉRIC;
CALLEGARI, ANDREA;
ROZUMEK, OLIVIER y
KERKAR, BRAHIM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 498 725 T3

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

DESCRIPCIÓN

Marcaje modificado a base de polímeros de cristales líquidos quirales

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un marcaje basado en polímeros de cristal líquido nemático (también denominado colestérico) quiral. La invención también se refiere a un método para la modificación de películas de cristal líquido nemático quiral, en el que una capa de cristal líquido nemático quiral se modifica local o selectivamente (una o más regiones) con la ayuda de una composición modificadora.

10 2. Discusión de la información antecedente

Según el informe publicado por la Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa en 2007, la presencia creciente de bienes falsificados en el mercado cuesta anualmente miles de millones de dólares a los gobiernos y a comerciantes legítimos en ingresos perdidos. Además del impacto económico, los productos o bienes falsificados con marcas de evaluación de conformidad contra la falsificación pueden representar también serios problemas de salud y de seguridad. Tales productos pueden incluir alimento adulterado o contaminado, juguetes peligrosos, bienes eléctricos y recambios para coches falsificados. La Organización Mundial de la Salud ha identificado medicinas falsificadas como una enorme amenaza para la salud, provocando potencialmente un serio peligro a los pacientes y conduciendo algunas veces a la muerte.

Una forma clásica para proteger los productos o bienes de la falsificación es marcarlos con un identificador único. El marcaje puede estar en forma de, por ejemplo, un código, marca distintiva o una matriz de datos. Varias solicitudes de patente se refieren al marcaje y al aparato para autentificarlos. Por ejemplo, el documento WO 2003/049047, describe un método y aparato para aplicar impresiones codificadas o marcas compuestas únicas a una sucesión de artículos, en el que cada impresión codificada compuesta única comprende dos o más impresiones codificadas. Al menos parte de cada una de las impresiones codificadas se puede colocalizar en una localización predeterminada en el artículo, siendo tal colocalización única o distinta para cada impresión codificada compuesta para cada artículo. La impresión codificada se puede sobreimprimir con una o más imágenes, logotipos o esquemas de colores. Un código (por ejemplo un código alfanumérico) que se almacena en una base de datos se puede derivar de la impresión codificada compuesta a partir de una o más propiedades matemáticas. El código puede ser accedido más tarde para identificar o verificar el artículo con la impresión codificada. El documento WO 2006/118889 se refiere a un artículo que incluye una sustancia quimioluminiscente. Este documento se refiere además a métodos y a un dispositivo que detecta la presencia de quimioluminiscencia con el fin de comunicar información asociada con el artículo. Las explicaciones útiles de la invención incluyen la confirmación de la autenticidad de un artículo o sus contenidos, o al contrario, la detección de la falsificación. El método según la invención se refiere a una etapa de información que proporciona una impresión codificada visible. El documento WO 2009/121605 describe un marcaje de material de cristal líquido polimérico que tiene características ópticas predeterminadas que permiten su autentificación y lectura por una máquina, y su autentificación por el ojo humano. El marcaje se aplica sobre un producto, bien o artículo. El marcaje está en forma de una impresión codificada que representa un código único que permite una autentificación fácil por el ojo humano y un seguimiento y localización seguros del artículo, mercancía o producto marcado, a lo largo de su ciclo de vida.

Incluso si los métodos citados parecen fiables y eficientes para proteger bienes o artículos contra la falsificación, es un hecho el que los falsificadores usan herramientas cada vez más sofisticadas para copiar y/o replicar una impresión codificada o un marcaje. Esto es particularmente cierto cuando se combina con tecnologías de impresión que mejoran rápidamente, tal como chorro de tinta, técnicas de láser, etc. Por lo tanto, existe todavía la necesidad de crear un sistema más sofisticado que tenga muchas más permutaciones químicas y de codificación que las actualmente disponibles, sin sacrificar la fiabilidad, la facilidad de uso, la facilidad de producción, la facilidad de detección, el coste de producción y la autentificación.

De este modo, sería ventajoso tener nuevos métodos disponibles y nuevos marcajes para seguir y/o autentificar artículos usando un marcaje que sea fácil de aplicar, de detectar, de leer, y de descodificar por un usuario autorizado, y todavía posean un nivel múltiple de codificación para que sean extremadamente difíciles replicar o copiar por un usuario no autorizado o falsificador.

El documento WO2005/049703 se refiere a un método en el que se pone en contacto una capa de cristal líquido quiral, parcial o completamente curada, con un medio de extracción (extrayente) mediante métodos de revestimiento o impresión de manera que se produzca la difusión de sustancias fuera de la capa de cristal líquido al extrayente.

El documento WO2009/121605 se refiere a un marcaje de material de cristal líquido polimérico en forma de una impresión codificada.

El documento US2003/052305 se refiere a un medio cristalino líquido que cambia de color con la temperatura.

SUMARIO DE LA INVENCION

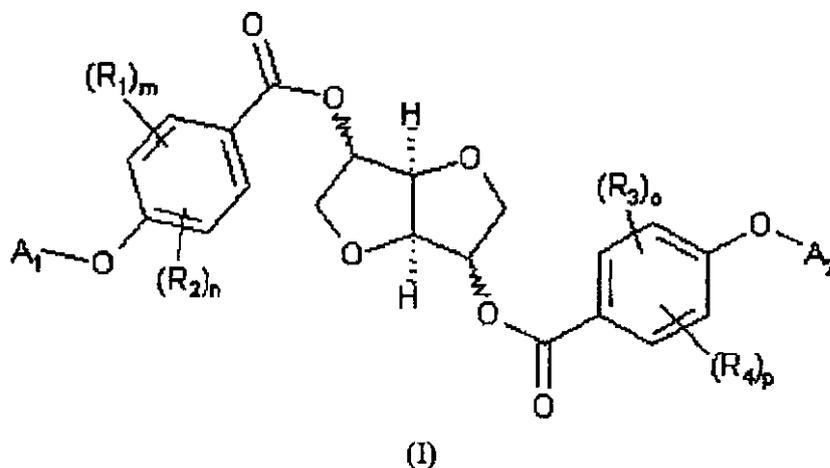
La presente invención proporciona un marcaje de polímero de cristal líquido. El marcaje se puede obtener por medio de un procedimiento que comprende:

- 5 (i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre al menos una superficie de un sustrato (sólido);
- (ii) calentar la composición aplicada para llevarla hasta un primer estado de cristal líquido quiral;
- (iii) aplicar a una o más áreas de la composición aplicada al menos una de:
 - 10 (1) al menos una composición modificadora que modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas, y
 - (2) al menos una composición modificadora que al calentarla modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas;
 - (iv) en el caso de (2), calentar al menos una de la una o más áreas para llevar a la misma a al menos uno de un segundo estado de cristal líquido quiral y un estado isotrópico; y
 - 15 (v) al menos uno de curar y polimerizar la composición de precursor localmente modificada de este modo para convertir a la misma en un marcaje de polímero de cristal líquido.

En un aspecto del marcaje de la presente invención, la al menos una composición modificadora puede convertir al menos parcialmente el primer estado de cristal líquido quiral en un estado (predominante o sustancialmente) isotrópico. En otro aspecto, la al menos una composición modificadora puede convertir al menos parcialmente el primer estado de cristal líquido quiral en un segundo estado de cristal líquido quiral, que es diferente del primer estado. En otro aspecto, en la etapa (iii), al menos dos o al menos tres composiciones modificadoras diferentes se aplican simultánea o consecutivamente.

En otro aspecto, la composición de precursor de cristal líquido quiral puede comprender (i) uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más, y en particular, al menos dos) compuestos A nemáticos diferentes y (ii) uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más) compuestos B dopantes quirales diferentes que son capaces de dar lugar al estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral con el calentamiento. Además, tanto el uno o más compuestos nemáticos A como el uno o más compuestos B dopantes quirales pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, todos de uno o más compuestos nemáticos A y todos de uno o más compuestos B dopantes quirales pueden comprender al menos un grupo polimerizable. El al menos un grupo polimerizable puede comprender, por ejemplo, un grupo que sea capaz de tomar parte en una polimerización por radicales libres, y en particular un enlace carbono-carbono insaturado (preferentemente activado), tal como, por ejemplo, un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.

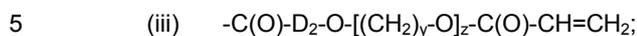
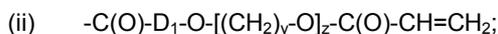
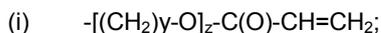
En todavía otro aspecto del marcaje de la presente invención, la composición de precursor de crista líquido quiral puede comprender al menos un compuesto B dopante quiral de fórmula (I):



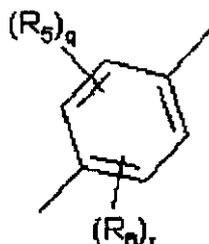
35 en la que:

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente alquilo de C₁-C₆ y alcoxi de C₁-C₆;

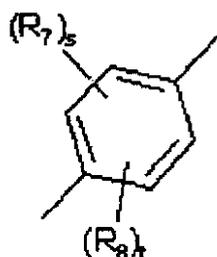
A₁ y A₂ representan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):



D₁ representa un grupo de fórmula



D₂ representa un grupo de fórmula



10 m, n, o, p, q, r, s, y t representan cada uno independientemente 0, 1, ó 2;

y representa 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

15 En todavía un aspecto adicional del marcaje de la presente invención, la al menos una composición modificadora puede comprender al menos un compuesto que se selecciona de cetonas que tienen de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono (por ejemplo, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono), ésteres alquílicos y dialquilamidas de ácidos carboxílicos que comprenden un total de 2 a alrededor de 6 átomos de carbono (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 ó 6 átomos de carbono), dialquilsulfóxidos que comprenden un total de 2 a alrededor de 4 átomos de carbono (por ejemplo, 2, 3 ó 4 átomos de carbono), y nitrobeneno opcionalmente sustituido. Por ejemplo, el al menos un agente modificador puede comprender al menos uno de dimetilcetona, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, y nitrobeneno.

20 En otro aspecto del marcaje de la presente invención, la al menos una composición modificadora puede comprender una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral. La primera composición de precursor de cristal líquido quiral y la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral pueden ser idénticas. Alternativamente, las composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda pueden ser diferentes entre sí. Por ejemplo, la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral puede diferir de la primera composición de cristal líquido quiral al menos por cuanto la segunda composición comprende al menos uno del uno o más compuestos B dopantes quirales en una concentración que es diferente de una concentración del mismo compuesto dopante quiral en la primera composición y/o al menos por cuanto la segunda composición comprende al menos un compuesto B dopante quiral que es diferente de cualquiera del uno del uno o más compuestos B dopantes quirales que estén presentes en la primera composición.

25 En aún otro aspecto del marcaje de la presente invención, la al menos una composición modificadora puede comprender una composición dopante quiral. La la composición dopante quiral puede comprender, por ejemplo, al menos un compuesto C dopante quiral que es un compuesto de fórmula (I) como se expone anteriormente. En otro aspecto, la composición dopante quiral puede comprender además al menos un compuesto D dopante quiral que es diferente de un compuesto de fórmula (I).

En otro aspecto del presente marcaje, la composición modificadora puede comprender además al menos una resina y/o al menos una sal y/o al menos un pigmento y/o colorante que absorbe en la región visible o invisible del espectro electromagnético, y/o al menos un pigmento y/o colorante luminiscente.

5 En otro aspecto del marcaje de la presente invención, la etapa (ii) del procedimiento puede comprender un calentamiento de la composición aplicada hasta una temperatura de alrededor de 55°C a alrededor de 150°C, por ejemplo de alrededor de 55°C a de alrededor de 100°C, o de alrededor de 60°C a de alrededor de 100°C.

En todavía otro aspecto, la etapa (iii) del procedimiento puede comprender una aplicación (por ejemplo, deposición) de la al menos una composición modificadora por medio de impresión por chorro de tinta continuo y/o impresión por chorro de tinta con demanda de gota y/o revestimiento por pulverización y/o impresión por chorro de válvula.

10 En otro aspecto, inmediatamente después de la etapa (iii) del procedimiento se puede hacer pasar una corriente de aire sobre la superficie de la una o más áreas, preferentemente (sustancialmente) paralelas a la misma.

15 En todavía otro aspecto, el marcaje de la presente invención puede estar en forma de al menos una imagen, un dibujo, un logotipo, una impresión codificada, o un patrón que representa un código seleccionado de uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, y una matriz de datos.

La presente invención también proporciona un sustrato que comprende (por ejemplo, transporta sobre su superficie) el marcaje de la presente invención como se ha expuesto anteriormente, incluyendo sus diferentes aspectos.

En un aspecto del sustrato, el marcaje puede servir como al menos un elemento de seguridad, un elemento de autenticidad, un elemento de identificación, y un elemento de rastreo o trazado.

20 En otro aspecto, el sustrato puede ser, o puede comprender, al menos uno de un documento de identidad, una etiqueta, envase, un billete de banco, un documento de seguridad, un pasaporte, un sello, una película de transferencia de tinta y una película reflectante.

La presente invención también proporciona un método para proporcionar un sustrato con un marcaje de polímero de cristal líquido. El método comprende:

25 (i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre al menos una superficie de un sustrato (sólido);

(ii) calentar la composición aplicada para llevarla a un primer estado de cristal líquido quiral;

(iii) aplicar a una o más áreas de la composición aplicada al menos a una de:

30 (1) al menos una composición modificadora que modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas, y

(2) al menos una composición modificadora que al calentarla modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas;

(iv) en el caso de (2), calentar al menos una de la una o más áreas para llevar a la misma a al menos uno de un segundo estado de cristal líquido quiral y un estado isotrópico; y

35 (v) al menos uno de curar y polimerizar la composición de precursor localmente modificada de este modo para convertir a la misma en un marcaje de polímero de cristal líquido.

40 La presente invención también proporciona un sustrato que comprende un marcaje (por ejemplo, sobre al menos una de sus superficies (externas)). El marcaje comprende una capa o película de un polímero de cristal líquido quiral. La capa o película comprende en al menos una de sus áreas (regiones) un polímero de cristal líquido que tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica del resto de la capa o película.

En un aspecto del sustrato, el polímero de cristal líquido en el al menos un área de la capa o película puede comprender (por ejemplo, puede estar en) un estado isotrópico. En otro aspecto, el polímero de cristal líquido en el al menos un área de la capa o película puede comprender (por ejemplo, puede estar en) un estado isotrópico.

45 La presente invención proporciona también un sustrato que comprende un marcaje (por ejemplo, sobre al menos una superficie (exterior) del mismo). El marcaje comprende una capa o película de un primer polímero de cristal líquido quiral que tiene una primera propiedad óptica. La capa o película comprende en al menos un área (región) de la misma un segundo polímero de cristal líquido que tiene al menos una segunda propiedad óptica que es diferente de la primera propiedad óptica.

50 La presente invención proporciona también un sustrato que comprende un marcaje (por ejemplo, sobre al menos una superficie (exterior) del mismo). El marcaje comprende una capa o película de un polímero de cristal líquido

quiral en un primer estado de cristal líquido quirral. La capa o película comprende en al menos un área (región) de la misma un polímero de cristal líquido en un segundo estado de cristal líquido quirral que tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica del polímero en el primer estado de cristal líquido quirral.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

5 La presente invención se describe además en la descripción detallada que sigue, con referencia a la pluralidad de dibujos a modo de ejemplos no limitantes de realizaciones ejemplares de la presente invención, y en la que:

- la Fig. 1 es un dibujo esquemático que ilustra cristales líquidos nemáticos, esmécticos y colestéricos;

- la Fig. 2 muestra fotografías de un marcaje de acuerdo con la presente invención.

10 Los particulares mostrados en la presente memoria son a título de ejemplo y con fines únicamente de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención, y se presentan a fin de proporcionar lo que se piensa que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. En este sentido, no se lleva a cabo ningún intento por mostrar los detalles estructurales de la presente invención con más detalle de lo necesario para la comprensión fundamental de la presente invención, poniendo de manifiesto la descripción tomada con los dibujos, para los expertos en la técnica, cómo se pueden poner en práctica las varias
15 formas de la presente invención.

El sustrato para uso en la presente invención no está particularmente limitado y puede ser de diversos tipos. El sustrato, por ejemplo, puede consistir (esencialmente) o puede comprender uno o más de un metal (por ejemplo, en forma de un recipiente tal como una lata para albergar diversos objetos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), fibras ópticas, un material textil, un revestimiento, y sus equivalentes, un material plástico, vidrio (por
20 ejemplo, en forma de un recipiente tal como una botella para albergar diversos objetos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), cartón, envase, papel, y un material polimérico. Se señala que estos materiales de sustrato se proporcionan exclusivamente con fines ejemplificadores, sin restringir el alcance de la invención. Preferiblemente, el sustrato tendrá una porosidad limitada (y puede, por ejemplo, ser sustancialmente no poroso).

25 De manera ventajosa, el sustrato tendrá además un fondo o una superficie negra u oscura sobre la cual se aplique la composición de precursor. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula con que en el caso de fondo negro u oscuro, dicho fondo absorbe en gran medida la luz transmitida por el material de cristal líquido colestérico, con lo que cualquier retrodispersión residual procedente del fondo no perturba la percepción del reflejo del propio material de cristal líquido colestérico a simple vista. Por el contrario, sobre un sustrato con un fondo o superficie blanca o clara, el color del reflejo del material de cristal líquido colestérico es menos visible cuando se compara con
30 un fondo negro u oscuro, debido a una retrodispersión intensa procedente del fondo. No obstante, incluso en el caso de un fondo blanco o claro, siempre se puede identificar un material de cristal líquido colestérico con la ayuda de un filtro de polarización circular debido a que refleja selectivamente únicamente uno de los dos componentes posibles de la luz polarizada circular, de acuerdo con su estructura helicoidal quirral.

35 Ejemplos no limitantes de sustratos adecuados incluyen: cartón oscurecido con tinta de fotograbado negro (no barniz sobreimpreso); cartón oscurecido con tinta offset negra (no barniz sobreimpreso); cartón oscurecido con cualquier tinta negra y sobreimpreso con barniz de base acuosa; cartón oscurecido con cualquier tinta negra y sobreimpreso con barniz de disolvente; metal tratado con un revestimiento negro. En general, cualquier sustrato (preferentemente no poroso y preferentemente negro) (que no tiene por qué ser liso y puede ser no uniforme) cuyo revestimiento no sea soluble, o que sea solo ligeramente soluble, en el(los) disolvente(s) usado(s) en la composición de precursor
40 líquido quirral y en el agente de modificación, es un sustrato adecuado para los fines de la presente invención.

La composición de precursor de cristal líquido quirral que se usa para el marcaje de acuerdo con la presente invención y que se aplica (por ejemplo, se deposita) sobre al menos una parte de al menos una superficie del sustrato comprende una mezcla de (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos B (es decir, dopantes quirales) (incluyendo colesterol) que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la
45 composición. El paso del estado colestérico que se puede obtener depende de la relación relativa de los compuestos nemáticos y colestéricos. Típicamente, la concentración (total) del uno o más compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quirral para uso en la presente invención será de alrededor de cinco a alrededor de veinte veces la concentración (total) del uno o más compuestos colestéricos B. Generalmente, una composición de precursor con una concentración elevada de compuestos colestéricos no resulta deseable (aunque es posible en muchos casos) debido a que el uno o más compuestos colestéricos tienden a cristalizar, haciendo de
50 ese modo imposible obtener el estado de cristal líquido deseado que tiene propiedades ópticas específicas.

Los compuestos nemáticos A que son adecuados para uso en las composiciones de precursor de cristal líquido quirral son conocidos en la técnica; cuando se usan solos (es decir, sin compuestos colestéricos) se disponen ellos mismos en un estado caracterizado por su birrefringencia. Ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que
55 son adecuados para uso en la presente invención se describen, por ejemplo, en los documentos WO 93/22397, WO 95/22586, EP-B-0 847 432, patente U.S. n° 6.589.445, documento US 2007/0224341 A1 y el documento JP 2009-300662 A.

Una clase preferida de compuestos nemáticos para uso en la presente invención comprende uno o más (por ejemplo, 1, 2 ó 3) grupos polimerizables, idénticos o diferentes entre sí, por molécula. Ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de tomar parte en la polimerización por radicales libres y en particular, grupos que comprenden un enlace doble o triple carbono-carbono tal como, por ejemplo, un resto de acrilato, un resto de vinilo y un resto acetilénico. Los restos de acrilato son grupos polimerizables particularmente preferidos.

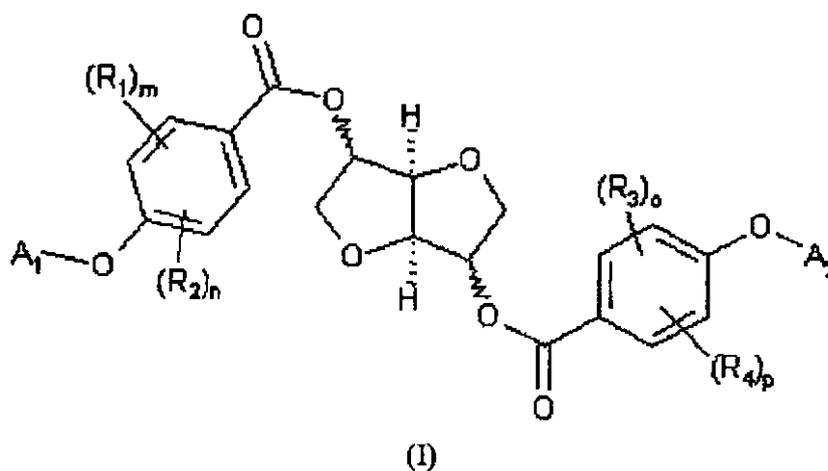
Los compuestos nemáticos para uso en la presente invención pueden comprender además uno o más (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6) grupos aromáticos opcionalmente sustituidos, preferentemente grupo fenilo. Ejemplos de los sustituyentes opcionales de los grupos aromáticos incluyen los que se explican en la presente memoria como ejemplos de los grupos sustituyentes en los anillos fenilo de los compuestos dopantes quirales de fórmula (I), tales como, por ejemplo, grupos alquilo y grupos alcoxi.

Ejemplos de grupos que pueden estar opcionalmente presentes para unir los grupos polimerizables y los grupos arilo (por ejemplo, fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen los ejemplificados en la presente memoria para los compuestos B dopantes quirales de fórmula (I) (incluyendo aquellos de fórmula (IA) y fórmula (IB) explicados anteriormente). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender uno o más grupos de fórmula (i) a (iii) que se han indicado anteriormente como significados para A_1 y A_2 en la fórmula (I) (y en las fórmulas (IA) y (IB)), típicamente enlazados a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Ejemplos no limitantes específicos de compuestos nemáticos que son adecuados para uso en la presente invención se dan a continuación en el Ejemplo.

Se prefiere que el uno o más de los compuestos nemáticos A (y también el uno o más compuestos B dopantes quirales) para uso en la presente invención se encuentren sustancialmente libres de compuestos que no comprendan ningún grupo polimerizable (es decir, que comprendan preferentemente compuestos sin ningún grupo polimerizable simplemente como impurezas, si hubiera alguno). También se prefiere que los compuestos nemáticos sean diferentes de los derivados de celulosa.

El uno o más compuestos B colestéricos (es decir, dopantes quirales) para uso en la composición de precursor de cristal líquido quiral (y también uno o más compuestos dopantes quirales en una composición dopante quiral usada como composición modificadora) comprenden preferiblemente al menos un grupo polimerizable.

Como se ha expuesto anteriormente, los ejemplos adecuados del uno o más compuestos B dopantes quirales (y también el uno o más compuestos dopantes quirales en una composición dopante quiral usada como composición modificadora) incluyen aquellos de fórmula (I):



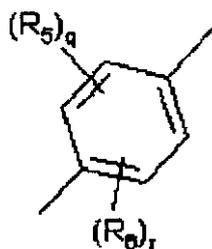
en la que:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1 - C_6 y alcoxi de C_1 - C_6 ;

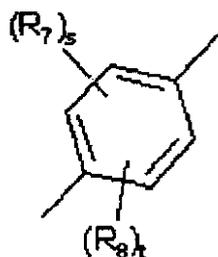
A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
- (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
- (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 representa un grupo de fórmula



D_2 representa un grupo de fórmula

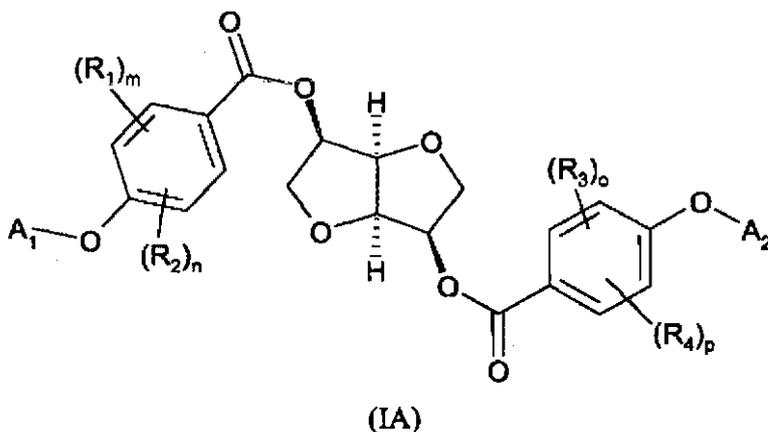


$m, n, o, p, q, r, s, y t$ representan cada uno independientemente 0, 1, ó 2;

5 y representa 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

En un aspecto, el uno o más compuestos B dopantes quirales (y también el uno o más compuestos dopantes quirales en una composición dopante quiral usada como composición modificadora) pueden comprender uno o más derivados de isomanida de fórmula (IA):



10

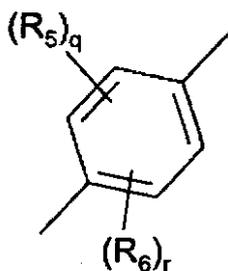
en la que:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1-C_6 y alcoxi de C_1-C_6 ;

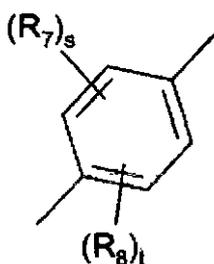
A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- 15 (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 representa un grupo de fórmula



D₂ representa un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s, y t representan cada uno independientemente 0, 1, ó 2;

5 y representa 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

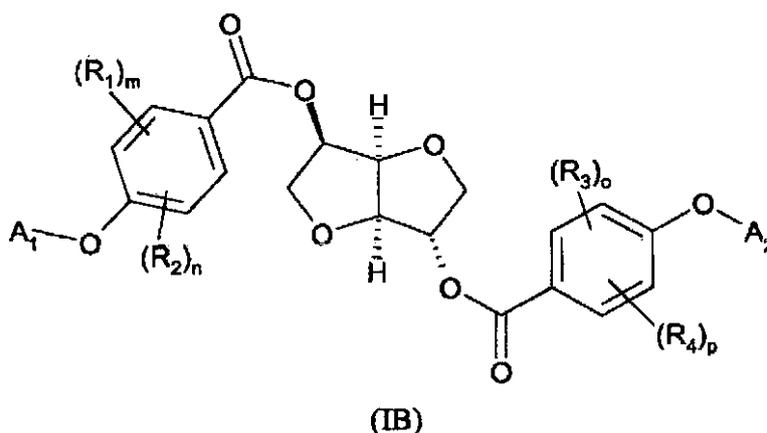
z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

En una realización de los compuestos de fórmula (IA) (y de los compuestos de fórmula (I)), R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente alquilo de C₁-C₆. En una realización alternativa, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ de la fórmula (IA) (y en la fórmula (I)) representan cada uno independientemente alcoxi de C₁-C₆.

10 En otra realización de los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (IA), A₁ y A₂ representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente alquilo de C₁-C₆; y m, n, o, y p representan cada uno independientemente 0, 1 ó 2. En todavía otra realización, A₁ y A₂ en la fórmula (I) y la fórmula (IA) representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente alcoxi de C₁-C₆; y m, n, o y p representan cada uno independientemente 0, 1 ó 2.

20 En otra realización de los compuestos de fórmula (IA) (y de fórmula (I)), A₁ y A₂ representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ y/o de fórmula $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente alquilo de C₁-C₆. En una realización alternativa, A₁ y A₂ de la fórmula (IA) (y de la fórmula (I)) representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ y/o un grupo de fórmula $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; y R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente alcoxi de C₁-C₆.

En otro aspecto, el uno o más compuestos B dopantes quirales (y también el uno o más compuestos dopantes quirales en una composición dopante quiral usada como composición modificadora) pueden comprender uno o más derivados de isosorbida de fórmula (IB):



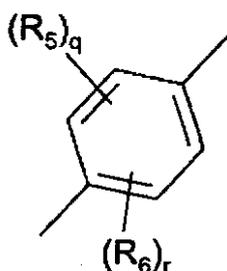
en la que:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1 - C_6 y alcoxi de C_1 - C_6 ;

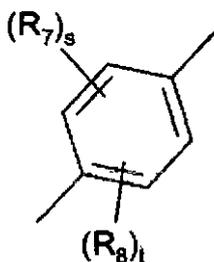
A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- 5
- (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 - (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 - (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 representa un grupo de fórmula



- 10 D_2 representa un grupo de fórmula



m , n , o , p , q , r , s , y t representan cada uno independientemente 0, 1, ó 2;

y representa 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

- 15 En una realización de los compuestos de fórmula (IB), R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1 - C_6 . En una realización alternativa, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 en la fórmula (IB) representan cada uno independientemente alcoxi de C_1 - C_6 .

- En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada uno independientemente alquilo de C_1-C_6 ; y m , n , o , y p representan cada uno independientemente 0, 1 ó 2. En todavía otra realización, A_1 y A_2 en la fórmula (IB) representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada uno independientemente alcoxi de C_1-C_6 ; y m , n , o y p representan cada uno independientemente 0, 1 ó 2.
- En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1-C_6 . En una realización alternativa, A_1 y A_2 en la fórmula (IB) representan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o un grupo de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente alcoxi de C_1-C_6 .
- En una realización preferida, los grupos alquilo y alcoxi de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 en las fórmulas (I), (IA) y (IB) pueden comprender 3, 4, 6 ó 7 átomos de carbono, y en particular 4 ó 6 átomos de carbono.
- Ejemplos de grupos alquilo que comprenden 3 ó 4 átomos de carbono incluyen isopropilo y butilo. Ejemplos de grupos alquilo que comprenden 6 ó 7 átomos de carbono incluyen hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilpentilo y 2,3-dimetilpentilo.
- Ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 3 ó 4 átomos de carbono incluyen isopropoxi, buti-1-oxi, but-2-oxi y tercbutoxi. Ejemplos de grupos alquilo que comprende 6 ó 7 átomos de carbono incluyen hex-1-oxi, hex-2-oxi, hex-3-oxi, 2-metilpent-1-oxi, 2-metilpent-2-oxi, 2-metilpent-3-oxi, 2-metilpent-4-oxi, 4-metilpent-1-oxi, 3-metilpent-2-oxi, 3-metilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-1-oxi, 2,2-dimetilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-4-oxi, 4,4-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-2-oxi, 2,3-dimetilpent-3-oxi, 2,3-dimetilpent-4-oxi y 3,4-dimetilpent-1-oxi.
- En el Ejemplo más abajo se proporcionan ejemplos específicos no limitantes de compuestos B dopantes quirales de fórmula (I) para uso en la presente invención.
- Normalmente, el uno o más compuestos B dopantes quirales estarán presentes en la composición de precursor en una concentración total de alrededor de 0,1% a alrededor de 30% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,1% a alrededor de 25%, o de alrededor de 0,1% a alrededor de 20% en peso, basado en el peso total de la composición. Los mejores resultados se obtienen a menudo con concentraciones de 3% a 10% en peso, por ejemplo de 5% a 8% en peso, basado en el peso total de la composición de precursor. A menudo, el uno o más compuestos nemáticos A estará presente en una concentración de alrededor de 30% a alrededor de 50% en peso, basado en el peso total de la composición de precursor.
- En el marcaje de acuerdo con la presente invención, la aplicación (por ejemplo, deposición) de la composición de precursor se lleva a cabo con una técnica de impresión, y en particular, una técnica de impresión seleccionada de al menos una de impresión por chorro de tinta continuo, impresión por chorro de tinta bajo demanda de gota, y revestimiento por pulverización. Por supuesto, también se pueden usar otras técnicas de impresión conocidas por los expertos en la técnica de impresión. En una realización preferida, se emplea impresión por chorro de tinta. Las impresoras industriales de chorro de tinta, usadas comúnmente para numerar, codificar y marcar aplicaciones en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente adecuadas. Las impresoras preferidas de chorro de tinta incluyen impresoras de chorro de tinta continuo con boquilla individual (también denominadas impresoras de trama o de desviación de multinivel) e impresoras de chorro de tinta por demanda de gota, en particular impresoras por chorro de válvula. El grosor de la composición de precursor aplicada será habitualmente de alrededor de 3 a alrededor de 20 μm , por ejemplo de alrededor de 5 a alrededor de 15 μm .
- En particular, si se va a aplicar la composición de precursor por medio de las técnicas de impresión expuestas anteriormente, por ejemplo mediante impresión de chorro de tinta, la composición comprenderá normalmente un disolvente para ajustar su viscosidad a un valor que sea adecuado para la técnica de aplicación (impresión) empleada. Los valores típicos de viscosidad para las tintas de impresión por chorro de tinta están en el intervalo de alrededor de 4 a alrededor de 30 MPa.s a 25°C. Se conocen disolventes adecuados por los expertos en la técnica. Sus ejemplos no limitantes incluyen disolventes orgánicos apróticos y ligeramente polares de baja viscosidad, tales como, por ejemplo, etilmetil cetona (MEK), acetona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno y mezclas de dos o más de ellos.
- Además, en particular, si se va a aplicar la composición de precursor mediante impresión por chorro de tinta continuo, la composición de precursor para uso en la presente invención también comprenderá normalmente al menos un agente de conductividad (por ejemplo, una sal). El agente de conductividad tiene una solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de agentes de conductividad adecuados incluyen sales tales como, por ejemplo, sales de tetraalquilamonio (por ejemplo, nitrato de tetrabutilamonio, perclorato de tetrabutilamonio y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio), tiocianatos de metales alcalinos tales como tiocianato de potasio, y percloratos de metales alcalinos tales como perclorato de litio. El agente de conductividad estará presente

en una concentración que es suficiente para proporcionar la conductividad que se precise o desee. Por supuesto, se pueden usar mezclas de dos o más agentes de conductividad diferentes (sales).

Si la composición de precursor de cristal líquido quiral para uso en la presente invención se va a curar/polimerizar mediante radiación UV, la composición también comprenderá al menos un fotoiniciador que muestra una solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de los muchos fotoiniciadores adecuados incluyen α -hidroxicetonas tales como 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y una mezcla (por ejemplo, alrededor de 1:1) de 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona y uno o más de benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; glicoxilatos de fenilo tales como formiato de metilbenzoilo y una mezcla de éster 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]etilico del ácido oxi-fenil-acético y éster 2-[2-hidroxi-etoxi]etilico del ácido oxi-fenil-acético; bencildimetilcetales tales como alfa,alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona; α -aminocetonas tales como 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona; óxido de fosfina y derivados de óxido de fosfina tales como óxido de dimetil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina; fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoilo) suministrado por Ciba; y también derivados de tioantona tales como Speedcure® ITX (CAS 142770-42-1), Speedcure® DETX (CAS 82799-44-8), Speedcure® CPTX (CAS 5495-84-1-2 ó CAS 83846-86-0) suministrado por Lambson.

Si la composición de precursor se va a curar mediante un método que es diferente de la irradiación con luz UV, tal como, por ejemplo, por medio de partículas de alta energía (por ejemplo, haces de electrones), rayos X, rayos gamma, etc., puede prescindirse, por supuesto, del uso de fotoiniciador.

La composición de precursor de cristal líquido quiral para uso en la presente invención también puede comprender una variedad de otros componentes opcionales que son adecuados y/o deseables para lograr una propiedad deseada particular de la composición, y en general pueden comprender cualesquiera componentes/sustancias que no afecten negativamente a una propiedad requerida de la composición de precursor en una medida significativa. Ejemplos no limitantes de tales componentes opcionales son resinas, compuestos de silano, sensibilizadores para los fotoiniciadores (si se encuentran presentes), etc. Por ejemplo, la composición puede comprender uno o más compuestos de silano que muestran una solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de compuestos de silano adecuados incluyen silanos opcionalmente polimerizables tales como aquellos de fórmula $R_1R_2R_3-Si-R_4$ en la que R_1 , R_2 y R_3 representan de forma independiente alcoxi y alcoxi-alcoxi que tiene un total de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono y R_4 representa vinilo, alilo, alquilo de (C_{1-10}), (met)acriloxialquilo de (C_{1-6}) y glicidiloxialquilo de (C_{1-6}), tales como, por ejemplo, viniltri-etoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, octiltri-etoxisilano y 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano de la familia de Dynasylan® suministrado por Evonik.

La concentración del uno o más de los compuestos de silano, si están presentes, en la composición de precursor normalmente será de alrededor de 0,5% a alrededor de 5% en peso, basado en el peso total de la composición.

Tras la aplicación (por ejemplo, deposición) de la composición de precursor de cristal líquido quiral de acuerdo con la invención sobre el sustrato, la composición de precursor se lleva a un primer estado de cristal líquido quiral que tiene propiedades ópticas específicas. Para ello, se calienta la composición de precursor de cristal líquido quiral, se evapora el disolvente contenido en la composición, si estuviera presente, y tiene lugar la promoción del estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura usada para evaporar el disolvente y para promover la formación del estado del cristal líquido depende de los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quiral y variará en muchos casos de alrededor de 55°C a alrededor de 150°C, por ejemplo de alrededor de 55°C a alrededor de 100°C, preferentemente de alrededor de 60°C a alrededor de 100°C. Ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales y, en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara IR. El tiempo de calentamiento requerido depende de varios factores, tales como, por ejemplo, los componentes de la composición de precursor, el tipo de dispositivo de calentamiento y la intensidad del calentamiento (salida de energía del dispositivo de calentamiento). En muchos casos será suficiente un tiempo de calentamiento de alrededor de 1 segundo a alrededor de 30 segundos, tal como, por ejemplo, no más de alrededor de 20 segundos, no más de alrededor de 10 segundos, o no más de alrededor de 5 segundos.

La expresión "propiedades ópticas específicas" debe entenderse como un estado de cristal líquido, con un paso específico que refleja un intervalo específico de longitud de onda. Una ventaja de la composición de precursor que contiene un compuesto dopante quiral de acuerdo con la fórmula (I) y fórmulas relacionadas es la capacidad para generar un estado de cristal líquido estable rápidamente después del calentamiento (y evaporación del disolvente). Por el contrario, los estados de cristal líquido que se obtienen tras el calentamiento y la evaporación del disolvente con las composiciones de precursor de la técnica anterior (véanse, por ejemplo, los documentos EP 1 299 375, EP 1 669 431 y EP 1 339 812) pueden interrumpirse fácilmente a menudo por cambios menores de temperatura. Por lo tanto, para mantener la estabilidad del estado de cristal líquido es necesario en el último caso congelar o fijar el estado de cristal líquido por medio de al menos un curado parcial o procedimiento de polimerización. Como se ha mencionado anteriormente, cuando se congela o se fija el estado de cristal líquido, la creación de un código o un marcaje dentro del marcaje se hace más difícil. Por el contrario, en el procedimiento para obtener un marcaje de acuerdo con la presente invención no se lleva a cabo el curado/polimerización de los componentes de la composición de precursor antes de la etapa (v). En otras palabras, se lleva a cabo un procedimiento de

curado/polimerización únicamente después de que se ha modificado el estado de cristal líquido quiral de la composición mediante la composición dopante quiral.

Tras la aplicación de la composición de precursor de cristal líquido quiral y la formación de un primer estado de cristal líquido quiral (que puede estar en forma de, por ejemplo, una capa, un patrón o una película) se aplica (al menos una) una composición modificadora sobre una o más regiones de la composición aplicada en el primer estado de cristal líquido quiral. La composición modificadora es capaz de cambiar el primer estado de cristal líquido quiral (opcionalmente con el calentamiento, dependiendo del tipo de composición modificadora). La composición modificadora se puede aplicar mientras que la composición de precursor de cristal líquido quiral se encuentra todavía en estado caliente (por ejemplo, inmediatamente después de completar la operación de calentamiento), o se puede aplicar después de que la composición de precursor de cristal líquido quiral se haya enfriado al menos en cierto grado (por ejemplo, se encuentre a sustancialmente temperatura ambiente). Si se desea, se puede acelerar el enfriamiento de la composición de precursor por medios conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, soplando aire ambiente sobre la composición previamente calentada. La aplicación de la composición modificadora a la composición de precursor en un estado enfriado puede mejorar la resolución del marcaje. Por otra parte, la aplicación de la composición modificadora inmediatamente después de completar la operación de calentamiento puede ser deseable si se lleva a cabo todo el procedimiento de obtención del marcaje de la manera más simple y rápida posible.

La composición modificadora para uso en la presente invención no extraerá ninguno de los compuestos que forman el estado de cristal líquido quiral, y tampoco modificará la estructura química de estos compuestos en ningún grado significativo (y preferiblemente, en absoluto). Sin pretender estar atados a teoría alguna, se especula que la composición modificadora iniciará una reorganización muy localizada y controlada del estado de cristal líquido. A este respecto, se debería apreciar que el método de la presente invención es rápido y fácil de poner en práctica a nivel industrial, y no requiere medios complejos.

En el marcaje según la presente invención, la composición modificadora que depende de su naturaleza modificará habitualmente el primer estado de cristal líquido quiral desde un estado (predominante o sustancialmente) anisotrópico que se caracteriza por propiedades ópticas específicas hasta:

- (i) un estado de cristal líquido (predominante o sustancialmente) isotrópico en el que las propiedades de desplazamiento del color del estado de cristal líquido están sustancialmente ausentes y/o ya no son detectables a simple vista, o
- (ii) un segundo estado de cristal líquido quiral con al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica correspondiente del primer estado de cristal líquido quiral.

La composición modificadora puede ser o puede comprender, por ejemplo, un agente modificador. El agente modificador comprenderá habitualmente uno o más compuestos orgánicos apróticos que son líquidos a temperatura ambiente y tienen preferiblemente un momento de dipolo relativamente elevado y una constante dieléctrica relativamente elevada. Sus ejemplos no limitantes incluyen cetonas que tienen de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono, ésteres alquílicos y dialquilamidas de ácidos carboxílicos que comprenden un total de 2 a alrededor de 6 átomos de carbono, dialquilsulfóxidos que comprenden un total de 2 a alrededor de 4 átomos de carbono, y nitrobenzono opcionalmente sustituido (por ejemplo, sustituido con alquilo), tales como, por ejemplo, dimetilcetona, metiletilcetona, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, nitrobenzono, nitrotolueno, y mezclas de dos o más de los mismos. Los compuestos preferidos para uso en el agente modificador incluyen acetona, metiletilcetona y acetato de etilo.

Un agente modificador para uso en la presente invención puede comprender además una o más resinas para ajustar su viscosidad. Por supuesto, la resina o resinas deben ser compatibles con la técnica de aplicación (por ejemplo, impresión) que se va a emplear. Los ejemplos no limitantes de resinas que pueden ser adecuados, dependiendo de las circunstancias particulares, incluyen resinas de poliésteres tales como, por ejemplo, DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L 658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 912, LH 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 823, LH 826, LH 828, LH 830, LH 831, LH 832, LH 833, LH 838, LH 898, LH 908, LS436, LS615, P1500, S1218, S1227, S1247, S1249, S1252, S1272, S1401, S1402, S1426, S1450, S1510, S1606, S1611, S243, S320, S341, S361, S394, y S EP1408 de Evonik. Igualmente se pueden usar otras resinas adecuadas conocidas por aquellos de pericia en la técnica. En una realización preferida, la una o más resinas se seleccionan de DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L 658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744 de Evonik. Un intervalo de concentración típico para la una o más resinas es de alrededor de 3% a alrededor de 15% en peso, basado en el peso total del agente modificador.

El agente modificador puede comprender además uno o más agentes de conductividad tales como, por ejemplo, sales que han de impartir conductividad suficiente al agente modificador con el fin de permitir su uso en combinación con una impresora tal como, por ejemplo, una impresora de chorro de tinta continuo. Los ejemplos de agentes de conductividad adecuados incluyen los que se han expuesto anteriormente como ejemplos de agentes de conductividad para uso en la composición de precursor de la presente invención, tales como, por ejemplo, nitrato de

tetrabutilamonio, perclorato de tetrabutilamonio, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, tiocianato potásico, perclorato de litio y otros agentes de conductividad conocidos en la técnica.

5 Cuando el agente modificador comprende un disolvente o una mezcla de disolventes, tras la evaporación del disolvente el primer estado de cristal líquido quiral cambiará localmente (en una o más regiones) desde un estado (predominante o sustancialmente) anisotrópico a un estado (predominante o sustancialmente) isotrópico.

10 En otra realización de la presente invención, la composición modificadora puede ser o puede comprender una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral. La segunda composición de precursor de cristal líquido quiral que se aplica en una o más áreas sobre la primera composición de precursor líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral puede ser igual o diferente de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral. Además, todo lo que se ha expuesto anteriormente con respecto a la primera composición de precursor líquido quiral (por ejemplo, componentes, métodos de aplicación, etc.) se aplica igualmente y sin excepción también a la segunda composición de precursor líquido quiral. Por ejemplo, como en el caso de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral, el uno o más compuestos B dopantes quirales estarán presentes normalmente en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral en una concentración total de alrededor de 0,1% a alrededor de 30% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,1% a alrededor de 25%, o de alrededor de 0,1% a alrededor de 20% en peso, basado en el peso total de la segunda composición. De igual forma, el uno o más compuestos nemáticos A estarán presentes a menudo en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral en una concentración de alrededor de 30% a alrededor de 50% en peso, basado en el peso total de la segunda composición de precursor.

20 Si la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral es diferente de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral, la una o más diferencias se pueden referir a, por ejemplo, uno o más de los compuestos A y B que están presentes en estas composiciones y/o a las concentraciones de uno o más de estos compuestos. Por ejemplo, una o la única diferencia entre estas composiciones puede ser que uno o más (o todos) de los compuestos B dopantes quirales están presentes en la segunda composición en una concentración/concentraciones que es/son diferentes de la correspondiente/correspondientes concentración/concentraciones en la primera composición. Además, una o la única diferencia entre las composiciones primera y segunda puede ser que el uno o más compuestos B dopantes quirales en la primera composición son de la fórmula (I) anterior y/o fórmulas relacionadas y al menos uno o más del uno o más compuestos B dopantes quirales en la segunda composición es diferente de la fórmula (I) y/o fórmulas relacionadas. Por ejemplo, al menos uno del uno o más compuestos B dopantes quirales en la segunda composición puede ser un derivado de isosorbida o isomanida como se describe en, por ejemplo, el documento EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139 y la patente de U.S. n° 6.589.445.

35 Tras la aplicación (por ejemplo, deposición) de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral a una o más áreas de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral que tiene las primeras propiedades ópticas específicas, la segunda composición de precursor se lleva a un segundo estado de cristal líquido quiral que tiene segundas propiedades ópticas específicas. Para tal fin, se calienta al menos una parte de la una o más áreas sobre las cuales se ha aplicado la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, se evapora el disolvente contenido en la composición, si estuviera presente, y se promueve la realización del segundo estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura usada para evaporar el disolvente y para promover la formación del segundo estado de cristal líquido depende de los componentes de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, y variará en muchos casos de alrededor de 55°C a alrededor de 150°C, por ejemplo de alrededor de 55°C a alrededor de 100°C, preferentemente de alrededor de 60°C a alrededor de 100°C. Ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales y, en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara de IR.

45 Se aprecia que, en el caso de usar una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral como composición modificadora, el marcaje de acuerdo con la presente invención no es idéntico o comparable a una superposición simple de dos capas de cristal líquido nemático quiral. Esto constituye una diferencia significativa y una gran ventaja con respecto a la técnica anterior existente. En particular, cuando se deposita la primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato y se lleva a un primer estado de cristal líquido quiral, este estado se caracteriza por un paso p1. De igual forma, cuando se deposita la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral sobre una o más áreas de la primera composición aplicada y se lleva a un segundo estado de cristal líquido quiral, el segundo estado se caracteriza por un paso p2 (que puede ser igual o diferente de p1). A este respecto, se señala que el producto que se obtiene tras la etapa (iv) y el curado/polimerización posterior en la etapa (v) del procedimiento de la invención no es una superposición de un primer estado de cristal líquido quiral que tiene un paso p1 y un segundo estado de cristal líquido quiral que tiene un paso p2. En lugar de ello, un área que porta la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, una vez que se lleva al segundo estado de cristal líquido quiral, tiene un paso p2' que es diferente de p1 y p2 pero que en cierto modo depende de la naturaleza de p1. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula que el primer estado de cristal líquido quiral tiene un impacto sobre la formación del segundo estado de cristal líquido quiral. La inducción del primer estado de cristal líquido quiral sobre la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral acelerará y favorecerá un segundo estado de cristal líquido quiral que es diferente del estado de cristal líquido quiral que se esperaría basado únicamente en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral sola. Esto constituye una diferencia significativa y una gran ventaja con respecto a la técnica anterior existente, que describe la simple

superposición de dos capas diferentes de dos estados de cristal líquido quiral diferentes como un marcaje de codificación.

El marcaje de acuerdo con la presente invención se controla por medio de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral que únicamente es conocida por el productor del marcaje. A partir de diferentes primeras composiciones de precursor de cristal líquido quiral se puede generar un gran número de marcajes y codificaciones específicos, y se pueden almacenar en una base de datos específica que contiene todos los marcajes o codificaciones producidos. Sin pretender estar atados a teoría alguna, se especula que la segunda composición de precursor iniciará una reorganización muy local y controlada del primer estado de cristal líquido quiral. Se debería señalar además que el método de la presente invención es rápido y fácil de poner en práctica a nivel industrial, y no requiere medios complejos.

En todavía otra realización de la presente invención, la composición modificadora puede ser o puede comprender una composición dopante quiral. La composición dopante quiral comprende preferiblemente uno o más (por ejemplo, uno, dos, tres o cuatro) compuestos C dopantes quirales de fórmula (I) descrita anteriormente y/o fórmulas relacionadas. En una realización más preferida, la composición dopante quiral comprende al menos un compuesto C dopante quiral y al menos otro dopante quiral D que no es un compuesto de la fórmula (I) y fórmulas relacionadas. El al menos un compuesto D dopante quiral se puede seleccionar, por ejemplo, de los derivados de isosorbidas e isomanidas que se describen en, por ejemplo, los documentos EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139, y la patente de U.S. n° 6.589.445.

Como compuestos C dopantes quirales que están preferiblemente presentes en la composición dopante quiral, se pueden usar, por ejemplo, los compuestos B dopantes quirales expuestos anteriormente. En consecuencia, todo lo que se ha expuesto anteriormente con respecto a los compuestos B se aplica por igual y sin excepción también a los compuestos C. También se debe entender que un (o el único) compuesto C dopante quiral que está presente en la composición dopante quiral puede ser idéntico a un (o el único) compuesto B dopante quiral que está presente en la composición de precursor de cristal líquido quiral.

La composición dopante quiral comprenderá normalmente los uno o más compuestos dopantes quirales en una concentración total de alrededor de 0,1% a alrededor de 30% en peso, por ejemplo de alrededor de 0,1% a alrededor de 25%, o de alrededor de 0,1% a alrededor de 20% en peso, basado en el peso total de la composición. Frecuentemente, la concentración total será de 3% a 10% en peso, por ejemplo de 5% a 8% en peso, basado en el peso total de la composición de precursor.

En particular, si la composición dopante quiral se ha de aplicar mediante las técnicas de impresión expuestas anteriormente, por ejemplo mediante impresión por chorro de tinta, la composición comprenderá normalmente un disolvente para ajustar su viscosidad a un valor que sea adecuado para la técnica de aplicación (impresión) utilizada. Los valores de viscosidad típicos para tintas de impresión por chorro de tinta están en el intervalo de alrededor de 4 a alrededor de 30 mPa.s a 25°C. Se conocen disolventes adecuados por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de ellos incluyen disolventes orgánicos de baja viscosidad, ligeramente polares y apróticos, tales como, por ejemplo, metiletilcetona (MEK), acetona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno, y mezclas de dos o más de ellos. También pueden estar presentes otros componentes adecuados necesarios para las técnicas de impresión usadas en el contexto de la presente invención (resinas, sales, etc.), y son conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición dopante quiral puede comprender uno o más agentes de conductividad, tales como, por ejemplo, sales, que han de impartir conductividad suficiente a la composición dopante quiral con el fin de permitir su uso en combinación con una impresora tal como, por ejemplo, una impresora de chorro de tinta continuo. Los ejemplos de agentes de conductividad adecuados incluyen aquellos que se han expuesto anteriormente como ejemplos de agentes de conductividad para uso en la composición de precursor de la presente invención, tales como, por ejemplo, nitrato de tetrabutilamonio, perclorato de tetrabutilamonio, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio, tiocianato potásico, perclorato de litio y otros agentes de conductividad conocidos en la técnica.

Tras la aplicación de la composición dopante quiral a una o más áreas de la composición de precursor de cristal líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral que tiene primeras propiedades ópticas específicas, al menos una de la una o más áreas se lleva a un segundo estado de cristal líquido quiral que tiene segundas propiedades ópticas específicas. Para tal fin, se calienta al menos una parte de la una o más áreas sobre las cuales se ha aplicado la composición dopante quiral, se evapora el disolvente contenido en la composición, si estuviera presente, y tiene lugar la promoción del segundo estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura usada para evaporar el disolvente y promover la formación del segundo estado de cristal líquido quiral depende, por ejemplo, de los componentes de la composición dopante quiral, y variará en muchos casos de alrededor de 55°C a alrededor de 150°C, por ejemplo de alrededor de 55°C a alrededor de 100°C, preferentemente de alrededor de 60°C a alrededor de 100°C. Ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales y, en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara de IR.

En el marcaje de acuerdo con la presente invención, la deposición de la composición modificadora se lleva a cabo sobre una o más regiones de la composición de precursor de cristal líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral preferiblemente con una técnica de impresión, y en particular una técnica seleccionada de impresión por chorro de tinta continuo, impresión por chorro de tinta bajo demanda de gota, impresión por chorro de válvula, y

revestimiento por pulverización. La ventaja, en particular en comparación con la técnica anterior que usa láseres o agentes de extracción sobre cristales líquidos polimerizados o parcialmente polimerizados es la velocidad y facilidad de la formación del marcaje, que se genera en casi tiempo real. Otra ventaja de usar las técnicas de impresión anteriores es la precisión y la estabilidad del marcaje creado dentro del estado de cristal líquido quiral. Otra ventaja de usar esta técnica de impresión son las posibilidades casi ilimitadas del marcaje que se puede crear y variar casi en tiempo real. En una realización preferida, se usan técnicas de chorro de tinta para aplicar la composición modificadora. Las impresoras industriales de chorro de tinta, comúnmente usadas para aplicaciones de numeración, codificación y marcaje en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente adecuadas. Las impresoras de chorro de tinta preferidas son impresoras de chorro de tinta continuo con boquilla individual (también denominadas impresoras en trama o derivadas de multinivel) e impresoras de chorro de tinta con demanda de gota, en particular impresoras por chorro de válvula.

Con el fin de mejorar la resolución del marcaje aplicado, con frecuencia resultará ventajoso si se hace pasar, inmediatamente después de la aplicación de una composición modificadora a una o más regiones de la composición de precursor de cristal líquido quiral aplicada, una corriente de aire sobre la superficie de la composición de precursor, preferiblemente (sustancialmente) paralela a la misma. La corriente de aire se puede generar por cualquier medio, por ejemplo con un secador de aire industrial. Preferentemente, la corriente de aire no será intensa y/o de alta velocidad. La temperatura del aire normalmente será temperatura ambiente (por ejemplo, alrededor de 20°C), pero también puede ser en cierto modo menor o mayor, por ejemplo hasta alrededor de 60°C, hasta alrededor de 40°C, o hasta alrededor de 30°C. Se pretende que la frase "inmediatamente tras la aplicación de la composición modificadora" signifique sin retraso, por ejemplo dentro de un período de no más de alrededor de 10 segundos, por ejemplo no más de alrededor de 5 segundos, no más de alrededor de 3 segundos, no más de alrededor de 2 segundos, o no más de alrededor de 1 segundo tras completar la aplicación de la composición modificadora.

El área de la (primera) composición de precursor aplicada sobre la cual se aplica la composición modificadora normalmente será de alrededor de 0,1% a alrededor de 99,9% del área total de la composición de precursor aplicada. Con frecuencia, el área será al menos alrededor de 1%, por ejemplo al menos alrededor de 5% o al menos alrededor de 10% y no mayor que alrededor de 99%, por ejemplo no mayor que alrededor de 95% o no mayor que alrededor de 90% del área total de la composición de precursor aplicada.

El marcaje de acuerdo con la presente invención puede estar en forma de una imagen, un dibujo, un logotipo, una impresión codificada y/o un patrón que representa un código (1D, 2D, 3D), tal como, por ejemplo, un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y/o una matriz de datos. Un ejemplo de un marcaje correspondiente viene representado por medio de la Figura 2.

Por supuesto, es posible usar más de una composición modificadora (por ejemplo, dos, tres o más composiciones modificadoras diferentes) y aplicarlas de manera simultánea y/o sucesiva sobre la (primera) composición de precursor aplicada (por ejemplo, en regiones diferentes de la primera composición de precursor aplicada). Simplemente a título de ejemplo, las diferentes composiciones modificadoras pueden comprender dos o más composiciones dopantes quirales diferentes, o pueden comprender una composición dopante quiral y un agente modificador y una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, o pueden comprender dos segundas composiciones de precursor de cristal líquido quiral diferentes y un agente modificador, o pueden comprender un (al menos uno) agente modificador, una (al menos una) segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, y una (al menos una) composición dopante quiral, etc. También es posible, por ejemplo aplicar una primera composición modificadora y después aplicar una segunda composición modificadora diferente en al menos una parte de la región o regiones en las que se ha aplicado la primera composición modificadora inicialmente aplicada (y, opcionalmente, también en una o más regiones en las que no se ha aplicado la primera composición modificadora). A este respecto, se apreciará además que especialmente en casos en los que se empleen tanto un agente modificador como una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral y/o una composición dopante quiral, puede ser deseable por razones de conveniencia llevar a cabo el calentamiento de la etapa (iv) (que no se requiere para una composición modificadora que modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas tal como el agente modificador) también en el caso del agente modificador. En otras palabras, aunque no es necesario, es posible calentar (nuevamente) la composición de precursor después de la aplicación del agente modificador (y opcionalmente, de hacer pasar el aire sobre la superficie de la composición de precursor) para modificar adicionalmente el estado de cristal líquido quiral y/o eliminar cualquier disolvente residual que estaba presente en el agente modificador. Sin embargo, en la mayoría de los casos, una operación de calentamiento (adicional) después de la aplicación del agente modificador no da como resultado ninguna ventaja adicional significativa. Si se emplea, la temperatura usada para esta operación de calentamiento (opcional) oscilará en muchos casos de alrededor de 55°C a alrededor de 150°C, por ejemplo de alrededor de 55°C a alrededor de 100°C, o de alrededor de 60°C a alrededor de 100°C. Los ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales, y en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara de IR.

Especialmente cuando se van a emplear dos o más composiciones modificadoras diferentes, el procedimiento de impresión se puede llevar a cabo con un sistema de múltiples cabezales (por ejemplo, con dos, tres, cuatro, cinco o más cabezales), en el que cada cabezal contiene una composición modificadora diferente. Una ventaja de tal

configuración es que durante el procedimiento de impresión se puede obtener una modificación secuencialmente diferente del primer estado de cristal líquido, y por lo tanto un gran número de marcajes únicos. Con el sistema de múltiples cabezales se pueden obtener también diferentes zonas con diferentes propiedades ópticas en el mismo marcaje, que constituye en sí mismo un marcaje único (especialmente cuando está en forma de una matriz de datos). Los ejemplos de tales matrices de datos con diversas matrices de datos multicolores se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2008/127950 y WO 01/24106.

Con el fin de reforzar la seguridad del marcaje de acuerdo con la presente invención, la composición modificadora puede comprender además uno o más pigmentos y/o colorantes que absorben en la región de visible o invisible del espectro electromagnético, y/o puede comprender además uno o más pigmentos y/o colorantes que son luminiscentes. Ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes apropiados que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético incluyen derivados de ftalocianina. Ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes luminiscentes adecuados incluyen derivados de lantánidos. La presencia del(de los) pigmento(s) y/o colorante(s) mejora y refuerza la seguridad del marcaje frente a la falsificación. Por supuesto, además de los componentes comentados anteriormente, la composición modificadora para uso en la presente invención puede comprender cualesquiera otros componentes/sustancias que no afecten negativamente a las propiedades requeridas de la composición modificadora en ningún grado significativo.

El marcaje según la presente invención se obtiene finalmente curando y/o polimerizando la composición en el primer estado de cristal líquido quiral que se ha modificado localmente (en una o más regiones) mediante la aplicación de la composición modificadora. La fijación o endurecimiento se lleva a cabo preferiblemente por irradiación con luz UV, que induce polimerización de los grupos polimerizables presentes en la composición de precursor (y opcionalmente en la composición modificadora). En contra de la técnica anterior expuesta anteriormente, el marcaje según la invención es fácil de implementar industrialmente, y fiable.

Otra ventaja del marcaje según la presente invención es que las variaciones aleatorias naturales inherentemente presentes en el procedimiento de impresión según la presente invención se pueden usar como un identificador único ("huella digital") que es prácticamente imposible de reproducir. A este respecto, se debe entender que, incluso sin la aplicación de una composición modificadora, la composición de precursor curada y/o polimerizada en el estado de cristal líquido quiral es un marcaje. En otras palabras, la composición modificadora sirve para generar un "marcaje dentro de/sobre un marcaje".

El marcaje según la presente invención se puede incorporar, por ejemplo, en una característica de seguridad, una característica de autenticidad, una característica de identificación o una característica de seguimiento y localización. Un ejemplo de una característica de seguridad es una característica manifiesta con un efecto 3D.

Los siguientes ejemplos se destinan a ilustrar la invención sin restringirla.

EJEMPLO

Un marcaje según la presente invención se prepara como sigue:

(1) Preparación de la composición de precursor de cristal líquido quiral

Una composición de precursor de cristal líquido quiral (1) se preparó como sigue: Un compuesto B dopante quiral de fórmula (I) mostrada anteriormente, es decir, bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxi-benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo (7,5 g), un compuesto nemático A1, es decir, éster 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenilénico) del ácido benzoico (22,0 g), un compuesto nemático A2, es decir, bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)-benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno (14,0 g), y acetona (49,9 g) se pesaron en un matraz enroscable que se calentó después en un horno hasta obtener una disolución de color marrón. A la mezcla se añadió después perclorato de tetrabutilamonio (0,6 g), perclorato de litio (0,3 g), 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, 1,3 g), 2,4-dietil-tioxanten-9-ona (0,7 g), y viniltrióxosilano (3,7 g). La mezcla final se agitó o sacudió después hasta que se logró la disolución total para dar como resultado la composición de precursor de cristal líquido quiral (1).

Una composición de precursor de cristal líquido quiral (2) se preparó como sigue: Un compuesto B dopante quiral de fórmula (I) mostrada anteriormente, es decir, 4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de (3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)hexahidrofuro[3,2-b]furan-3-ilo (9,0 g), un compuesto nemático A1, es decir, éster 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenilénico) del ácido benzoico (16,0 g), un compuesto nemático A2, es decir, bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)-benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno (20,0 g), y metiletilcetona (48,0 g) se pesaron en un matraz enroscable que después se calentó en un horno hasta obtener una disolución de color marrón. A la mezcla se añadió después perclorato de tetrabutilamonio (0,5 g), perclorato de litio (0,6 g), 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, 1,2 g), 2-isopropil-tioxanten-9-ona (0,7 g), y viniltrióxosilano (4,0 g). La mezcla final se agitó o sacudió después hasta que se logró la disolución total para dar como resultado la composición de precursor de cristal líquido quiral (2).

(2) Deposición de la composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato

La composición de precursor de cristal líquido quiral (1) o (2) se usó entonces para imprimir un patrón liso mediante impresión por chorro de tinta continuo sobre un sustrato de papel con un fondo oscuro.

(3) Llevar la composición de precursor al estado de cristal líquido quiral

5 El (primer) estado de cristal líquido quiral se desarrolló a partir del patrón liso por exposición a una lámpara de IR durante alrededor de 1 a 5 segundos (dependiendo del sustrato).

(4) Aplicación de la composición modificadora a una o más regiones de la mencionada composición en el primer estado de cristal líquido quiral

10 Entonces se imprimió un código o diseño en la parte superior del patrón desarrollado, con una impresora de chorro de tinta continuo con múltiples cabezales (tres cabezales). La impresión se realizó secuencialmente con tres disoluciones, es decir, (a), (b) y (c):

(a) una disolución (en forma de gotitas) de una resina (5 a 15% en peso) y de perclorato de litio (0,6% en peso) en metiletilcetona o acetona; esta disolución dio como resultado un estado isotrópico en las áreas de aplicación;

15 (b) una tinta de chorro de tinta que es idéntica a la composición de precursor de cristal líquido (1) o (2) inicialmente aplicada;

20 (c) una tinta de chorro de tinta era o bien una disolución (en forma de gotitas) de bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxi-benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo (5 a 20% en peso) y de perclorato de litio (0,6% en peso) en metiletilcetona, o bien una disolución (en forma de gotitas) de 4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de (3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxi-benzoiloxi)hexahidrofuro-[3,2-b]furan-3-ilo (5 a 20% en peso) y de perclorato de litio (0,6% en peso) en acetona.

En alrededor de 1 segundo tras la finalización de cada operación de impresión, se dirigió un flujo de aire paralelo a la superficie impresa.

(5) Llevar el producto resultante al estado de cristal líquido quiral (en el caso de tintas de chorro de tinta (b) y (c))

25 Un estado de cristal líquido quiral modificado en las áreas de aplicación se desarrolló por exposición del producto resultante, que incluye el marcaje, a una lámpara de IR durante alrededor de 1 a 5 segundos (dependiendo del sustrato). Esto dio como resultado a nivel local un nuevo estado anisotrópico diferente del primer estado de cristal líquido quiral.

(6) Curar o polimerizar el producto resultante

30 El producto resultante con el marcaje impreso en él se curó entonces mediante un secador de UV con una lámpara de mercurio a baja presión que tiene una irradiancia UV de 10 mW/cm².

Un ejemplo de un marcaje (que consiste en tres marcajes individuales diferentes) obtenido mediante el procedimiento anterior se muestra en la Figura 2.

35 Los otros compuestos siguientes pueden usarse, por ejemplo, en el procedimiento descrito anteriormente en vez del compuesto B dopante quiral de fórmula (I):

bis(4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)-benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

bis(4-(acrililoiloxi)-2-metil-benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

bis(4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato) de (3R,3aR,6S,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

40 bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxi-benzoiloxi)benzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

bis(4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;

2-O-(4-{[4-(acrililoiloxi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoiloxi)-benzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;

2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoiloxi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;

45 2-O-(4-{[4-(acrililoiloxi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoiloxi)-2-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;

- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 5 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 10 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxi-5-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 15 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxibenzoil]oxi}benzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metoxibenzoil]oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2,5-dimetilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 20 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxi-5-metilbenzoil]oxi}-2-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-5-metoxi-2-metilbenzoil]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 25 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-5-etoxi-2-metilbenzoil]oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 30 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metilbenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metilbenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 35 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 40 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloloixi)benzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;

- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 5 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2,5-dimetilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 10 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2,5-dimetilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxi-5-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metilbenzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 15 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}benzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metoxibenzoil]oxi}benzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 20 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2,5-dimetilbenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-metilbenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-metoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 25 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxi-5-metilbenzoi]oxi}-2-metilbenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-5-metoxi-2-metilbenzoi]oxi}-3-metilbenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 30 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)benzoi]oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-5-etoxi-2-metilbenzoi]oxi}benzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-3-etoxibenzoil]oxi}benzoi)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metilbenzoi]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 35 2-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2,5-dimetilbenzoi]oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metilbenzoi]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2,5-dimetilbenzoi]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-metoxibenzoil]oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 40 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-3-metilbenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol; y
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrililoixi)-2-etoxibenzoil]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol.

Como compuesto nemático A1 del procedimiento descrito anteriormente se pueden emplear, por ejemplo, los otros compuestos siguientes:

bis-([4-(acrililoixi)butoxi]carbonil]oxi)benzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;

- 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-2-metilbenzoato de 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)benzoil)oxi)-2-metoxifenilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- 5 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3-metoxibenzoato de 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)benzoil)oxi)-2-metilfenilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)benzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3-metoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- 10 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3-metoxibenzoil)oxi)-2-metilfenilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- bis[4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo; y
- 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-([4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil)oxi)-3-metoxibenzoil)oxi)-2-metoxifenilo.
- 15 Como compuesto nemático A2 en el procedimiento descrito anteriormente se pueden emplear, por ejemplo, los otros compuestos siguientes:
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil)oxi)-3-metilfenilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil)oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- 20 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoil)oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoil)oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
- 25 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoil)oxi)-2-metoxifenilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil)oxi)-3-metoxifenilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil)oxi)-3-metoxifenilo;
- 30 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
- 35 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
- 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-([4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil)oxi)-2-(propan-2-iloxi)fenilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo; y

bis{4-[4-(acriloloxi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo.

5 Se señala que los ejemplos anteriores se han proporcionado simplemente con fines explicativos y de ningún modo se han de interpretar como limitantes de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a una realización ejemplar, se entiende que las palabras que se han usado aquí son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Se pueden hacer cambios, dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, como se señala actualmente y como se corrige, sin separarse del alcance de la presente invención en sus aspectos. Aunque la presente invención se ha descrito aquí con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, la presente invención no pretende estar limitada a los particulares descritos aquí. Más bien, la presente invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos funcionalmente equivalentes, tales como están dentro del alcance de las reivindicaciones anejas.

10

REIVINDICACIONES

1. Un marcaje de polímero de cristal líquido, en el que el marcaje se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

(i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato;

5 (ii) calentar la composición aplicada para llevarla hasta un primer estado de cristal líquido quiral;

(iii) aplicar a una o más áreas de la composición aplicada al menos una de

(1) al menos una composición modificadora que modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas, y

10 (2) al menos una composición modificadora que al calentarla modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas;

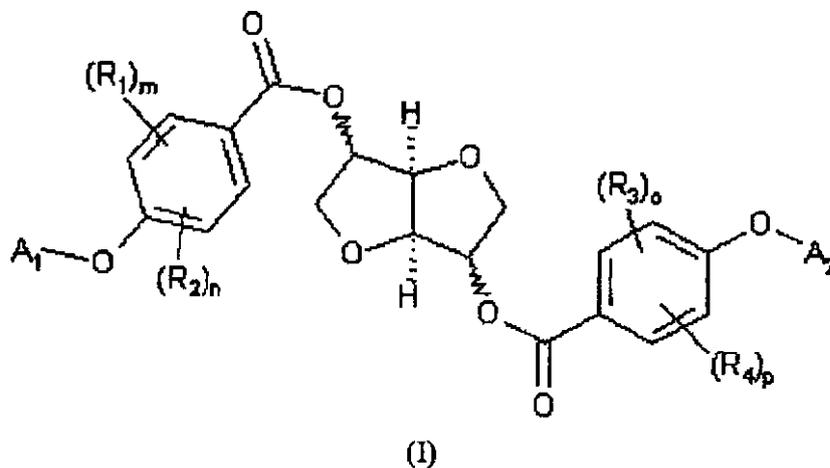
(iv) en el caso de (2), calentar al menos una de la una o más áreas para llevar a la misma a al menos uno de un segundo estado de cristal líquido quiral y un estado isotrópico; y

(v) al menos uno de curar y polimerizar la composición de precursor localmente modificada de este modo para convertir a la misma en un marcaje de polímero de cristal líquido.

15 2. El marcaje de la reivindicación 1, en el que la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende (i) uno o más compuestos A nemáticos y (ii) uno o más compuestos B dopantes quirales que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral.

20 3. El marcaje de la reivindicación 1 ó 2, en el que el uno o más compuestos A nemáticos así como el uno o más compuestos B dopantes quirales comprenden al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable.

4. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en el que la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos un compuesto B dopante quiral de fórmula (I):



en la que:

25 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 representan cada uno independientemente alquilo de C_1-C_6 y alcoxi de C_1-C_6 ;

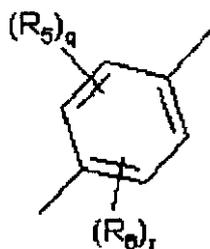
A_1 y A_2 representan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

(i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

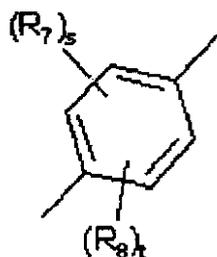
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

30 D_1 representa un grupo de fórmula



D_2 representa un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s, y t representan cada uno independientemente 0, 1, ó 2;

5 y representa 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

5. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la al menos una composición modificadora comprende al menos un compuesto seleccionado de cetonas que tienen de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono, ésteres alquílicos y dialquilamidas de ácidos carboxílicos que comprenden un total de 2 a alrededor de 6 átomos de carbono, dialquilsulfóxidos que comprenden un total de 2 a alrededor de 4 átomos de carbono, y nitrobenzoceno opcionalmente sustituido.
6. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la al menos una composición modificadora comprende al menos una de una segunda composición de precursor cristal líquido quiral, una composición dopante quiral, un pigmento luminiscente, un colorante luminiscente, un pigmento que absorbe en la región visible o invisible del espectro electromagnético, y un colorante que absorbe en la región visible o invisible del espectro electromagnético.
7. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que (ii) comprende calentar la composición aplicada hasta una temperatura de 55°C a 150°C.
8. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que (iii) comprende aplicar la al menos una composición modificadora por medio de al menos una de impresión por chorro de tinta continuo, impresión por chorro de tinta con demanda de gota, revestimiento por pulverización, e impresión por chorro de válvula.
9. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que inmediatamente después de (iii) se hace pasar una corriente de aire sobre las una o más áreas.
10. El marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el marcaje está en forma de al menos una de una imagen, una foto, un logotipo, una impresión codificada, y un patrón que representa un código seleccionado de uno o más de un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, y una matriz de datos.
11. Un sustrato que comprende el marcaje de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. El sustrato de la reivindicación 11, en el que el marcaje tiene la función de al menos uno de un elemento de seguridad, un elemento de autenticidad, un elemento de identificación, y un elemento de seguimiento y localización.
13. El sustrato de la reivindicación 11 ó 12, en el que el sustrato es o comprende al menos uno de un documento de identidad, una etiqueta, un embalaje, un billete de banco, un documento de seguridad, un pasaporte, un sello, una película de transferencia de tinta, y una película reflectante.
14. Un procedimiento para proporcionar un sustrato con un marcaje de polímero de cristal líquido quiral, en el que el procedimiento comprende:

- (i) aplicar una composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato;
- (ii) calentar la composición aplicada para llevarla a un primer estado de cristal líquido quiral;
- (iii) aplicar a una o más áreas de la composición aplicada al menos a una de:

5 (1) al menos una composición modificadora que modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas, y

(2) al menos una composición modificadora que al calentarla modifica localmente el primer estado de cristal líquido quiral en la una o más áreas;

(iv) en el caso de (2), calentar al menos una de la una o más áreas para llevar a la misma a al menos uno de un segundo estado de cristal líquido quiral y un estado isotrópico; y

10 (v) al menos uno de curar y polimerizar la composición de precursor localmente modificada de este modo para convertir a la misma en un marcaje de polímero de cristal líquido.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que el procedimiento comprende al menos una característica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10.

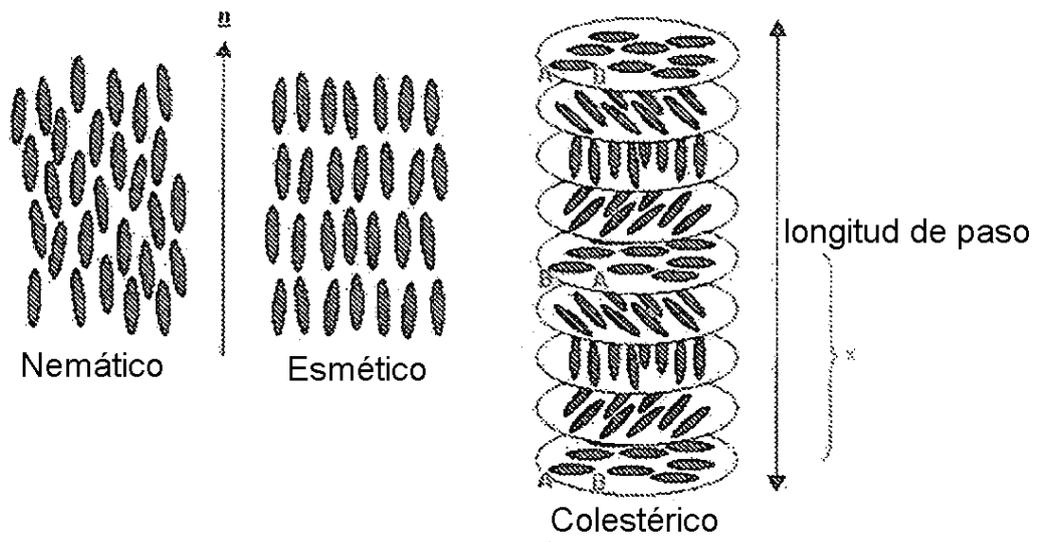


Fig. 1

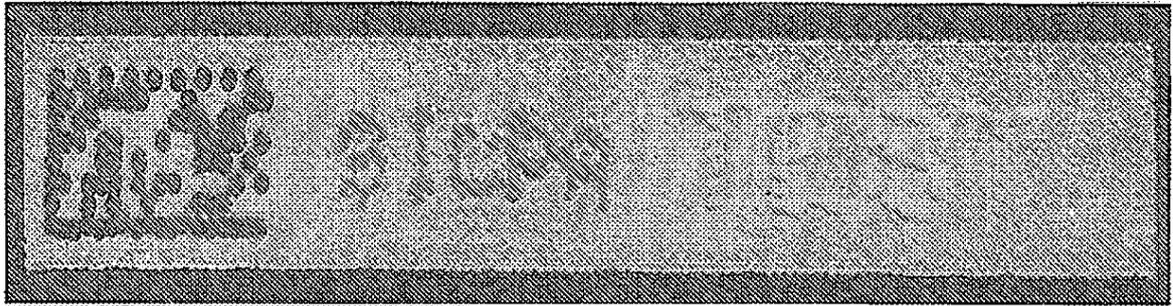


Fig. 2