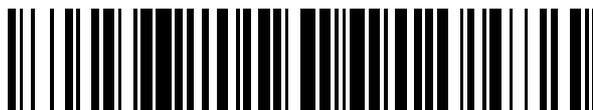


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 771**

51 Int. Cl.:

**C09B 69/10** (2006.01)

**C09K 19/38** (2006.01)

**C09K 19/60** (2006.01)

**G02B 5/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.04.2005 E 05731594 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2015 EP 1753825**

54 Título: **Colorantes azoicos dicroicos dicromóforos polimerizables**

30 Prioridad:

**04.05.2004 EP 04405280**

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

**28.01.2016**

73 Titular/es:

**ROLIC AG (100.0%)  
CHAMERSTRASSE 50  
6301 ZUG, CH**

72 Inventor/es:

**PEGLOW, THOMAS;  
CHERKAOUI, ZOUBAIR MOHAMMED y  
MOIA, FRANCO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 557 771 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Colorantes azoicos dicroicos dicromóforos polimerizables

5 La invención se refiere a nuevos colorantes azoicos dicroicos dicromóforos polimerizables, a mezclas mesógenas polimerizables que contienen los mismos y a su uso para la preparación de redes y geles de polímero dicroico, que por ejemplo pueden encontrar aplicación como polarizadores uniformes o con patrones.

10 Se han desarrollado muchos colorantes para una variedad de aplicaciones tales como el teñido de tejidos, la impresión de materiales textiles, la coloración de plásticos, la formación de imágenes a color en fotografía, etc. Para proporcionar las propiedades requeridas, tales como el tono, la solubilidad, la afinidad por el sustrato, la resistencia química y la compatibilidad con el medio desde el que se aplica el colorante, la estructura molecular y la rigidez de enlaces del colorante están especialmente diseñadas para cada aplicación. Las propiedades importantes requeridas para la presente aplicación en mezclas mesógenas, polimerizables y redes y geles de polímero dicroico, incluyen las siguientes: dicroísmo, solubilidad, parámetro de alto orden, poder de coloración y estabilidad del polímero dicroico.

Existen varios colorantes dicroicos conocidos en la técnica anterior:

15 En el documento EP 1 209 515 se describe una capa de fotoalineación que tiene excelente estabilidad a la luz y al calor a largo plazo, que se fabrica mediante recubrimiento de un material para la capa de fotoalineación, que contiene un colorante dicroico que tiene grupos fenilo y dos o más grupos polimerizables por molécula, sobre un sustrato, y exposición de la capa de recubrimiento a luz polarizada, confiriendo de ese modo una función de fotoalineación, y polimerización de los grupos polimerizables mediante exposición a la luz o calentamiento.

20 En el documento EP 1 256 602 A se describe una mezcla mesógena, reticulable que comprende al menos un cristal líquido polimerizable y al menos un colorante dicroico polimerizable que es un colorante biazóico o de antraquinona.

En el documento EP 0 787 783 A se describe un colorante azoico dicroico que se caracteriza por tener un armazón de bifenilo sustituido con trifluorometilo.

En el documento US 5 876 627 se describe un colorante azoico dicroico que está constituido por grupos fenilo sustituidos opcionalmente o grupos heterocíclicos aromáticos.

25 El dicroísmo es la propiedad por la cual un conjunto orientado de moléculas de colorante presenta una absorción relativamente baja a una longitud de onda dada de la luz en un estado de orientación y una absorción relativamente alta de la misma longitud de onda en otro estado de orientación con respecto a la dirección de polarización de la fuente de luz. La orientación de las moléculas de colorante puede provocarse, por ejemplo, mediante disolución en un disolvente de cristales líquidos o incluyendo el colorante en un plástico estirado.

30 La solubilidad debe ser lo suficientemente alta de modo que las capas delgadas, por ejemplo en el intervalo de micrómetros, puedan contener suficientes moléculas de colorante como para tener una absorción de luz adecuada en uno de los estados orientados.

35 El parámetro de orden es una medida cuantitativa del grado de orden molecular o alineación en un sistema dado. El parámetro de alto orden se fomenta por colorantes con forma alargada que tienen una gran razón de longitud con respecto a anchura molecular, de manera similar a la forma de las moléculas del material hospedador de cristal líquido. Para garantizar una forma alargada, las moléculas deben tener una estructura rígida, que puede obtenerse, por ejemplo, mediante una disposición sustancialmente lineal de los anillos de benceno o heterocíclicos.

El brillo y el contraste de redes o geles de polímero dicroico están relacionados ambos con el parámetro de orden S del colorante, en el que

$$40 \quad S = D_{||} - D_{\perp} / D_{||} + 2D_{\perp}$$

y  $D_{||}$  y  $D_{\perp}$  son las densidades ópticas de un colorante dicroico en un material hospedador de liquidocristalino medidas para polarizaciones de la luz paralela y perpendicular al vector director del cristal líquido.

Preferiblemente, el parámetro de orden debe superar 0,7 y preferiblemente debe ser tan alto como sea posible.

45 El poder de coloración de un colorante se expresa mediante su coeficiente de extinción  $\epsilon$ . Está relacionado directamente con la viabilidad económica de un colorante. Además, es de importancia especialmente para la preparación de mezclas mesógenas polimerizables que contienen colorante y su uso para la preparación de redes y

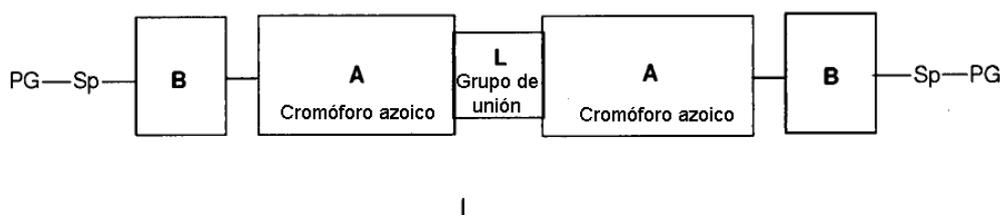
geles de polímero dicroico, ya que la concentración del colorante en el hospedador mesógeno debe ser tan baja como sea posible con el fin de evitar una influencia perjudicial del colorante en las propiedades mesógenas del hospedador.

5 La estabilidad del polímero dicroico significa que las propiedades del polímero que contiene el colorante dicroico no deben alterarse con el tiempo debido a procesos de difusión o inhomogeneidades provocadas por la cristalización parcial del colorante. También significa que los colorantes dicroicos no deben migrar a capas adyacentes si tales polímeros están diseñados para su uso en sistemas multicapa.

10 Se han propuesto diversos colorantes dicroicos como materiales, que satisfacen parcialmente los requisitos descritos anteriormente. Sin embargo, todavía existen inconvenientes que deben mejorarse. En particular, aquéllos que tienen parámetros de alto orden y/o alto poder de coloración tienen escasa solubilidad o provocan inestabilidad del polímero dicroico, y aquéllos que muestran buena estabilidad del polímero dicroico no tienen un parámetro de alto orden y/o un alto poder de coloración. Por tanto, existe la necesidad de un concepto en el que preferiblemente puedan satisfacerse todos o al menos una combinación adecuada de los requisitos descritos anteriormente.

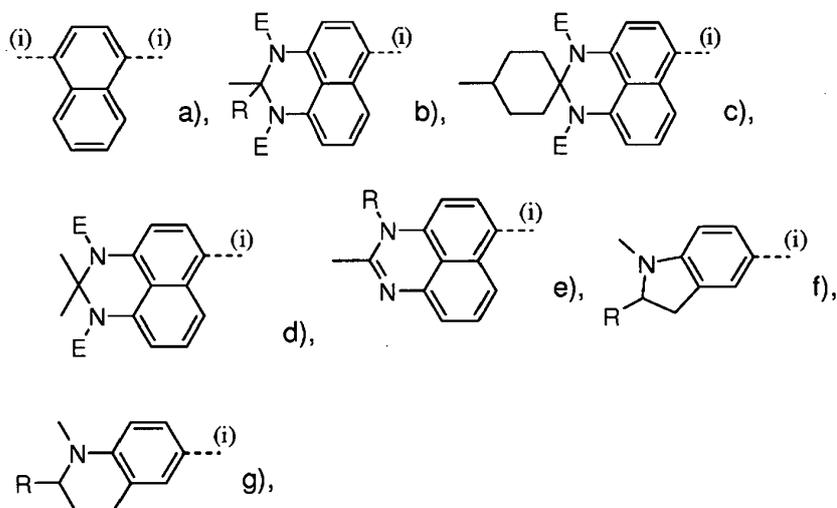
15 Teniendo lo anterior en cuenta, los presentes inventores encontraron que la unión de dos cromóforos azoicos a un grupo de unión conduce a colorantes que combinan parámetro de orden muy alto, alto poder de coloración y suficiente solubilidad, cuando se incorpora al menos un sistema de anillos, que aumenta la anchura de la molécula, en el cromóforo, y que puede superarse el problema de estabilidad descrito anteriormente si el colorante dicroico contiene grupos polimerizables.

20 Por tanto, en un primer aspecto la presente invención proporciona un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula general I

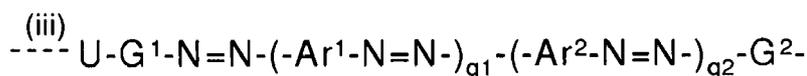


en la que:

25 A representa un residuo dicroico, que presenta al menos absorción parcial en la región del visible entre 400 nanómetros y 800 nanómetros y que comprende al menos un grupo de unión azoico que se une a al menos un radical de fórmulas a) a g) mostradas a continuación,



y en las que el residuo dicroico está representado por la fórmula IV:



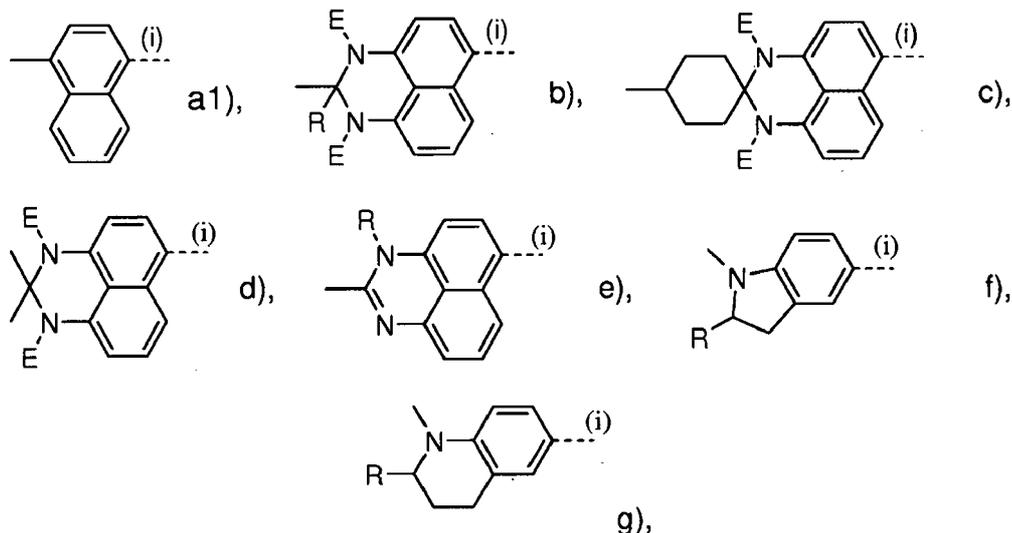
IV

en la que la línea discontinua (iii) simboliza la unión al grupo B y en la que

Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> son independientemente entre sí 1,4-fenileno, 1,4- o 1,5-naftileno, que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q representa -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NR-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- y R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

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

G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> representan independientemente entre sí 1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno, 2,5-tiazoleno o un grupo de fórmulas a1) a g)



1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno, 2,5-tiazoleno y grupo de fórmulas a1) a g) que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en las que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

con la condición de que G<sup>1</sup> no sea un grupo de fórmula d), y

en la que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico y

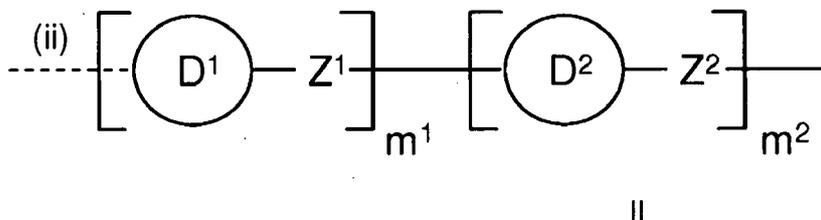
R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

E representa cada uno independientemente hidrógeno, radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, o acilo inferior seleccionado de grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo, o un grupo polimerizable seleccionado de acrililo o metacrililo; U representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NE'-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -N=CR-, -CR=N-, -

CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- o -CR=C-CO-; y R tiene el significado facilitado anteriormente;

y E' representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; con la condición de que si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno o 2,5-tiazoleno sustituidos opcionalmente al menos uno de Ar<sup>1</sup> o Ar<sup>2</sup> es 1,4-naftileno sustituido opcionalmente;

5 B representa un grupo de subestructura II



en la que la línea discontinua (ii) simboliza la unión al cromóforo azoico A y en la que

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

15 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q o -CR=C-CO-, en la que Q y R tienen el significado facilitado anteriormente;

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

20 Sp representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente;

L representa un grupo de subestructura III



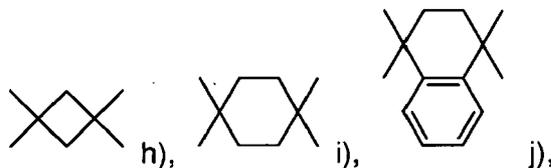
en la que:

30 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NE'-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -CH=CH-, -N=CR-, -CR=N-, -C≡C-, -O-CO-O- o -CR=C-CO-, en los que R y E' tienen el significado facilitado anteriormente;

35 W representa una unidad espaciadora, que es un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, o está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente y en la que los heteroátomos no están unidos directamente entre sí, o un grupo aromático o alicíclico, que no está sustituido o está sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente, y

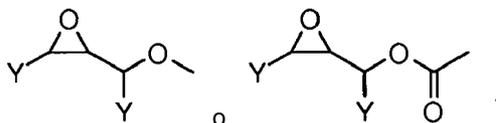
40 n es 0 ó 1

o, si dos radicales de fórmula d) se unen a L, L representa un radical de fórmulas h) a j) mostradas a continuación,



radical de fórmulas h) a j) que puede estar no sustituido, mono o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo,  $-NR^1R^2$  o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^1-CO-$ ,  $-CO-NR^1-$ ,  $-NR^1-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^1-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ , en los que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

PG se seleccionan cada uno independientemente de las fórmulas  $CH_2=CY-$ ,  $CH_2=CY-COO-$ ,  $CH_2=CH-CO-NH-$ ,  $CH_2=C(Ph)-CO-NH-$ ,  $CH_2=CH-O-$ ,  $CH_2=CH-OOC-$ ,  $Ph-CH=CH-$ ,  $CH_2=CH-Ph-$ ,  $CH_2=CH-Ph-O-$ ,  $CH_2=CH-Ph-OCO-$ ,  $R^3-Ph-CH=CH-COO-$ ,  $R^2-OOC-CH=CH-Ph-O-$ , N-maleinimido,



en las que Y representa cada uno independientemente hidrógeno, cloro o metilo,  $R^2$  es hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,  $R^3$  es hidrógeno o alcoxilo inferior, en el que inferior se define a continuación, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno.

Se entiende que el término "residuo dicroico" incluye el sistema cromóforo puro al que pueden unirse sistemas de anillos, grupos polimerizables y/o unidades espaciadoras adicionales [es decir, el grupo A de fórmula (I)].

Se entiende que el término "aromático" incluye grupos heterocíclicos y carbocíclicos sustituidos opcionalmente que comprenden sistemas de anillos de cinco, seis o diez miembros, tales como unidades de furano, benceno, piridina, pirimidina, naftaleno o tetralina.

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

Se entiende que la frase "residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, en el que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q" incluye grupos seleccionados del grupo que comprende metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, ciclopentilo, hexilo, ciclohexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, 3-metilpentilo, alilo, but-3-en-1-ilo, pent-4-en-1-ilo, hex-5-en-1-ilo, propinilo, butinilo, pentinilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, isopropoxilo, butoxilo, isobutoxilo, sec-butoxilo, terc-butoxilo, pentiloxilo, isopentiloxilo, ciclopentiloxilo, hexiloxilo, ciclohexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, 3-metilpentiloxilo, aliloxilo, but-3-eniloxilo, pent-4-eniloxilo, ciclohexilmetoxilo, ciclopentilmetoxilo, metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, butoxicarbonilo, isobutoxicarbonilo, sec-butoxi-carbonilo, terc-butoxicarbonilo, pentiloxicarbonilo, isopentiloxicarbonilo, ciclopentiloxi-carbonilo, hexiloxicarbonilo, ciclohexiloxicarbonilo, octiloxicarbonilo, noniloxicarbonilo, 3-metilpentiloxicarbonilo, aliloxicarbonilo, but-3-eniloxicarbonilo, pent-4-en-il-oxi-carbonilo, ciclohexilmetoxicarbonilo, ciclopentilmetoxicarbonilo, acetoxilo, etilcarboniloxilo, propilcarboniloxilo, isopropilcarboniloxilo, butilcarboniloxilo, isobutilcarboniloxilo, sec-butilcarboniloxilo, terc-butilcarboniloxilo, pentilcarboniloxilo, isopentilcarboniloxilo, ciclopentilcarboniloxilo, hexilcarboniloxilo, ciclohexilcarboniloxilo, octilcarboniloxilo, nonilcarboniloxilo, 3-metilpentilcarboniloxilo, but-3-eniloxilo, pent-4-eniloxilo, acetilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, isopropilcarbonilo, butilcarbonilo, isobutilcarbonilo, sec-butilcarbonilo, pentilcarbonilo, isopentilcarbonilo, ciclohexilcarbonilo, octilo, carbonilo, nonilcarbonilo, metoxiacetoxilo, 1-metoxi-2-propoxilo, 3-metoxi-1-propoxilo, 2-metoxietoxilo, 2-isopropoxietoxilo, 1-etoxi-3-pentiloxilo, 3-butiniloxilo, 4-pentiniloxilo, 5-cloropentinilo, 4-pentinocarboniloxilo, 6-propiloxihexilo, 6-propiloxihexiloxilo, 2-fluoroetilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 1H,1H-pentadeca-fluorooctilo, 1H,1H,7H-dodecafluoroheptilo, 2-(perfluorooctil)etilo, 2-(perfluorobutil)etilo, 2-(perfluorohexil)etilo, 2-(perfluorodecil)etilo, perfluoropropilo, perfluorobutilo, perfluoroheptilo, perfluorooctilo, perfluorononilo, 1-fluoropropoxilo, 1-fluoropentiloxilo, 2-fluoropropoxilo, 2,2-difluoropropoxilo, 3-fluoropropoxilo, 3,3-difluoropropoxilo, 3,3,3-trifluoropropoxilo, trifluorometoxilo o variaciones de los mismos.

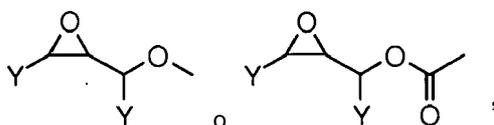
Se entiende que el término "alquilo inferior" incluye radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren especialmente grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo.

5 Se entiende que el término "acilo inferior" incluye grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo. Se prefiere especialmente acetilo.

Se entiende que el término "halógeno" incluye flúor, cloro, bromo y yodo, preferiblemente flúor y cloro.

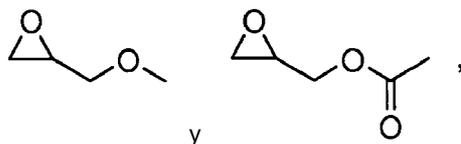
Se entiende que el término "sustituido opcionalmente" incluye opcionalmente monosustituido con alquilo inferior, nitro, ciano o halógeno o polisustituido con alquilo inferior y/o ciano y/o halógeno.

10 Los grupos polimerizables PG se seleccionan cada uno independientemente de las fórmulas  $\text{CH}_2=\text{CY}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CO}-\text{NH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ ,  $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{OCO}-$ ,  $\text{R}^3-\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}-$ ,  $\text{R}^2-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ , N-maleinimidilo,



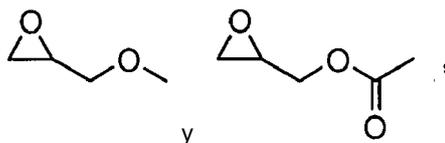
en las que Y representa cada uno independientemente hidrógeno, cloro o metilo,  $\text{R}^2$  es hidrógeno o alquilo inferior,  $\text{R}^3$  es hidrógeno o alcoxilo inferior, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno.

15 Los grupos PG particularmente preferidos incluyen  $\text{CH}_2=\text{CY}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{OCO}-$ ,



en las que Y es hidrógeno o metilo.

Los grupos PG más preferidos incluyen  $\text{CH}_2=\text{CY}-\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$ ,



20

en las que Y es hidrógeno o metilo.

25 Se entiende que el término "alcoxilo inferior" incluye radicales hidrocarbonoxilo de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren especialmente grupos metoxilo, etoxilo, propoxilo e isopropoxilo.

30 Anillos  $\text{D}^1$  y  $\text{D}^2$  preferidos son independientemente entre sí anillos alicíclicos no sustituidos, saturado de cinco o seis miembros o anillos aromáticos de seis o diez miembros, que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro o nitro o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-6 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos  $\text{CH}_2$  no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por  $-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-$ ,  $-\text{NR}^2-\text{CO}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NR}^2-$ ,  $-\text{NR}^2-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}^2-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,  $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ , en los que  $\text{R}^2$  representa hidrógeno o alquilo inferior, en el que inferior tiene el significado facilitado anteriormente.

35 Los anillos  $\text{D}^1$  y  $\text{D}^2$  particularmente preferidos incluyen ciclopentano-1,3-diilo no sustituido, 1,3-dioxano-2,5-diilo no sustituido, ciclohexano-1,4-diilo no sustituido, naftaleno-2,6-diilo no sustituido o 1,4-fenileno, que no está sustituido, o está mono o polisustituido con flúor o cloro o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-3

átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-.

5 Los anillos D<sup>1</sup> y D<sup>2</sup> más preferidos son 1,4-fenileno, que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, cloro o metilo.

10 Las "unidades espaciadoras" Sp preferidas de la presente invención incluyen un enlace sencillo, o un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, y también -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-, en los que r y s son cada uno un número entero desde 1 hasta 22 y la suma de r + s ≤ 23, y en los que u es un número entero desde 1 hasta 10, v es un número entero desde 1 hasta 7 y la suma de u + v ≤ 8, en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo inferior, y en los que se unen al grupo B y al grupo polimerizable, respectivamente, de manera que los heteroátomos no están unidos directamente entre sí.

15 Las "unidades espaciadoras" Sp particularmente preferidas incluyen un enlace sencillo o un grupo alquileo de cadena lineal C<sub>1-14</sub>, especialmente etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno.

20 Los grupos Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> preferidos incluyen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido o polisustituido con flúor, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>2</sup>-CO-, -CO-NR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>2</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, -CR<sup>2</sup>=C-CO-, en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo inferior.

Los grupos Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> particularmente preferidos incluyen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, -CR<sup>2</sup>=C-CO-, en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo inferior.

25 Lo más preferido es que Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> se seleccionen cada uno independientemente de un grupo que consiste en un enlace covalente sencillo, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O- u -O-CH<sub>2</sub>-.

Los grupos E preferidos incluyen hidrógeno, metilo, acetilo, acrililo y metacrililo.

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

Se prefiere que la suma de los números enteros q<sup>1</sup> + q<sup>2</sup> sea 0 ó 1.

30 Se prefiere que W sea un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, tal como -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, y también -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-NR<sup>2</sup>-CO-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-, en los que r y s son cada uno un número entero desde 1 hasta 22 y la suma de r + s ≤ 23, y en los que u es un número entero desde 1 hasta 10, v es un número entero desde 1 hasta 7 y la suma de u + v ≤ 8, y en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo inferior, o un anillo alicíclico no sustituido, saturado de cinco o seis miembros o un anillo aromático de seis o diez miembros, que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, cloro o nitro o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-6 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>2</sup>-CO-, -CONR<sup>2</sup>-, -NR<sup>2</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>2</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo inferior.

40 Se prefiere particularmente que W sea un grupo alquileo de cadena lineal C<sub>1-14</sub>, especialmente etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno; o 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno o 2,6-naftileno, que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro o metilo.

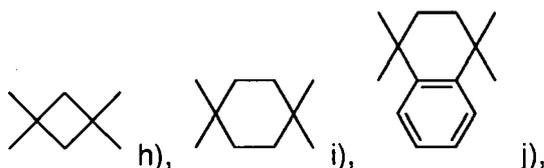
45 Se prefiere que X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> y U cuando se unen a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno representen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NE'-, -CH<sub>2</sub>-NE'-, -NE'-CH<sub>2</sub>-, -N=CR-, -CR=N-, -NR-CO- o -CO-NR-, y más preferiblemente un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NR-o -CH<sub>2</sub>-NR-, -NR-CH<sub>2</sub>-, -NR-CO- o -CO-NR-, en los que E' y R tienen el significado facilitado anteriormente.

50 Se prefiere que X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> y U cuando se unen a un grupo de fórmulas b), c) o e) representen cada uno independientemente un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, -NE'-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, -CH=CH-, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup> o -NE'-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, más preferiblemente un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -O-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, -NR-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, -CH=CH-, y lo más preferiblemente un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -O-CH<sub>2</sub>-<sup>(iv)</sup>, en los que E' y R

tienen el significado facilitado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan la unión a los grupos de fórmulas b), c) o e).

- 5 Se prefiere que  $X^1$ ,  $X^2$  y U cuando se unen a un grupo de fórmulas f) o g) representen cada uno independientemente  $-CH_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-CH_2-CH_2-CH_2-$ ,  $-O-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-NE'-CH_2-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-CH=CH-CH_2\cdots^{(iv)}$ ,  $-OCO-CH_2\cdots^{(iv)}$  o  $-CH_2-OCO\cdots^{(iv)}$ , y más preferiblemente  $-CH_2-$  o  $-CO-$ , en los que E' tiene el significado facilitado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan la unión a los grupos de fórmula f) o g).

Se prefiere que L cuando se une a dos grupos de fórmula d) represente un radical de fórmulas h) a j) mostradas a continuación,



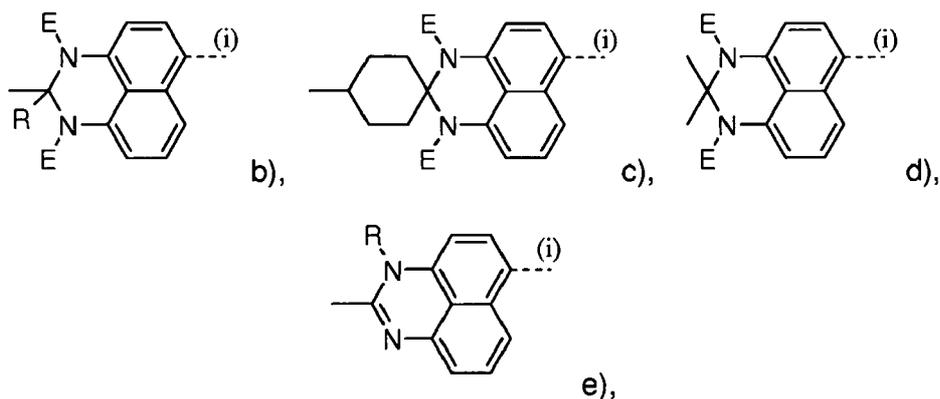
- 10 que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro, metilo, metoxilo, acilo o  $-CO-O-CH_3$  y más preferiblemente un radical de fórmula i), que no está sustituido, está mono o polisustituido con metilo.

Se prefiere que  $Ar^1$  y  $Ar^2$  sean independientemente entre sí 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que no están sustituidos, están mono o disustituidos con flúor, cloro o  $-CH_3$ , con la condición de que al menos uno de  $Ar^1$  o  $Ar^2$  sea 1,4-naftileno sustituido opcionalmente si  $G^1$  y  $G^2$  son 1,4-fenileno sustituido opcionalmente.

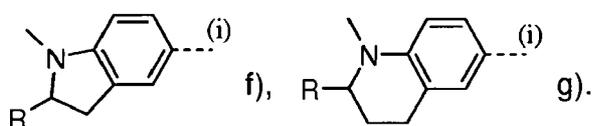
- 15 Se prefiere especialmente que  $Ar^1$  y  $Ar^2$  sean independientemente entre sí 1,4-fenileno, que no está sustituido o está mono o disustituido con cloro o  $-CH_3$  o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de  $Ar^1$  o  $Ar^2$  sea 1,4-naftileno no sustituido si 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

- 20 Se prefiere que  $G^1$  y  $G^2$  sean cada uno independientemente 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que no están sustituidos, están mono o disustituidos con flúor, cloro o  $-CH_3$ , preferiblemente 1,4-fenileno, que no está sustituido o está mono o disustituido con cloro o  $-CH_3$  o 1,4-naftileno no sustituido;

o un grupo de fórmulas b), c), d) y e), preferiblemente un grupo de fórmulas b), c) y d), que no están sustituidos y en los que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico y R, E tienen el significado facilitado anteriormente y con la condición de que  $G^1$  no represente un grupo de fórmula d)

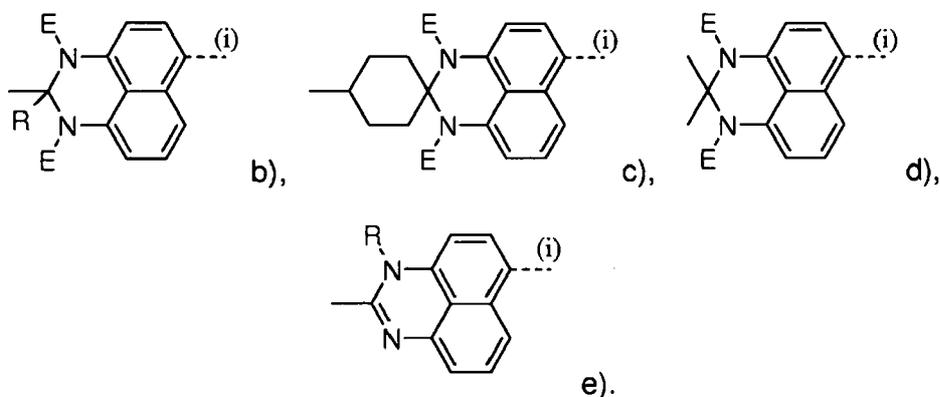


- 25 o un grupo de fórmulas f) y g), que no está sustituido y en el que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico y R representa hidrógeno o alquilo inferior



- 30 Se prefiere especialmente que  $G^1$  y  $G^2$  sean independientemente entre sí 1,4-fenileno o 1,4-naftileno, que no están sustituidos, están mono o disustituidos con flúor, cloro,  $-OCH_3$  o  $-CH_3$ , preferiblemente 1,4-fenileno, que no está sustituido o está mono o disustituido con cloro o  $-CH_3$  o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmulas b), c), d) y

e), preferiblemente un grupo de fórmulas b), c) y d), que no están sustituidos y en los que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico y R, E tienen el significado facilitado anteriormente y con la condición de que G<sup>1</sup> no represente un grupo de fórmula d)



5

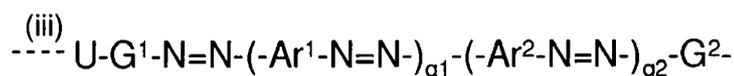
Una realización adicional preferida de la presente invención son colorantes azoicos dicroicos polimerizables según la fórmula general I:



I

en la que:

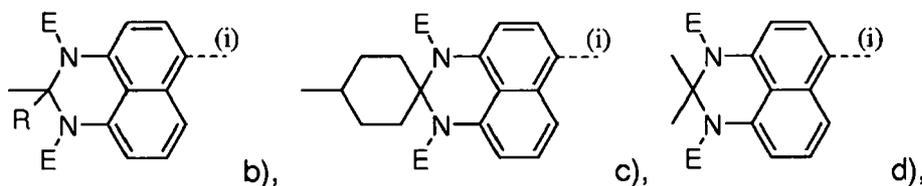
10 A es un residuo dicroico de fórmula general IV:



IV

en la que la línea discontinua (iii) simboliza la unión al grupo B y en la que

G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> representan independientemente entre sí 1,4-fenileno, que no está sustituido o está mono o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub> o 1,4-naftileno no sustituido; o un grupo de fórmulas b), c) y d)



15

en la que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico; y en las que

R representa independientemente un hidrógeno, metilo, etilo, propilo o isopropilo;

E representa independientemente un hidrógeno, metilo o acetilo; y con la condición de que G<sup>1</sup> no represente un grupo de fórmula d);

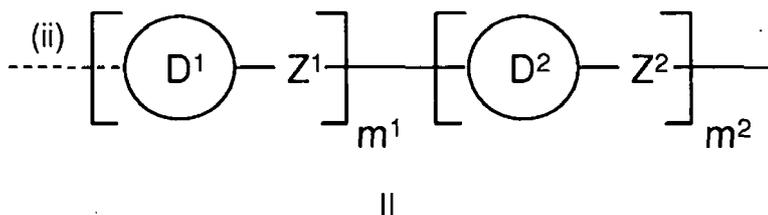
20 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> son independientemente entre sí 1,4-fenileno, que no está sustituido o está mono o disustituido con cloro o -CH<sub>3</sub> o 1,4-naftileno no sustituido, con la condición de que al menos uno de Ar<sup>1</sup> o Ar<sup>2</sup> sea 1,4-naftileno no sustituido

si  $G^1$  y  $G^2$  son 1,4-fenileno sustituido opcionalmente;

$q^1$ ,  $q^2$  son independientemente 0 ó 1, con la condición de que la suma de los números enteros  $q^1 + q^2$  sea 0 ó 1;

5 U cuando se une a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno representa un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NR- o -CH<sub>2</sub>-NR-, -NR-CH<sub>2</sub>-, -NR-CO- o -CO-NR-, en los que R tiene el significado facilitado anteriormente, o cuando se une a un grupo de fórmulas b) o c) representa un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -O-CH<sub>2</sub>···<sup>(iv)</sup>, en los que R tiene el significado facilitado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan la unión a los grupos de fórmula b) o c).

B representa un grupo de subestructura II



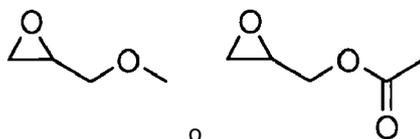
10 en la que la línea discontinua (ii) simboliza la unión al cromóforo azoico A y en la que:

$D^1$  y  $D^2$  representan independientemente entre sí 1,4-fenileno, que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, cloro o metilo;

$m^1$ ,  $m^2$  son cada uno independientemente 0 ó 1;

15  $Z^1$  y  $Z^2$  representan cada uno independientemente un enlace covalente sencillo, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O- o -OCH<sub>2</sub>-;

PG representa CH<sub>2</sub>=CY-COO-, CH<sub>2</sub>=CH-O-, CH<sub>2</sub>=CH-OOC-,



en las que Y es hidrógeno o metilo;

20 Sp representa un enlace sencillo, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, o dodecileno;

L cuando se une a dos grupos de fórmula d) representa un radical de fórmula i) que no está sustituido, está mono o polisustituido con metilo



o representa un grupo de subestructura III

25  $-X^1-(W)_n-X^2-$  III

en la que:

30  $X^1$  y  $X^2$  cuando se unen a 1,4-fenileno o 1,4-naftileno representan cada uno independientemente entre sí un enlace covalente sencillo, -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NR- o -CH<sub>2</sub>-NR-, -NR-CH<sub>2</sub>-, -NR-CO- o -CO-NR-, en los que R tiene el significado facilitado anteriormente, o cuando se unen a un grupo de fórmulas b) o c) representan cada uno independientemente entre sí un enlace covalente sencillo, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- o -O-CH<sub>2</sub>···<sup>(iv)</sup>, en los que E tiene el significado facilitado anteriormente y las líneas discontinuas (iv) simbolizan la unión a los grupos de fórmula b) o c).

También en este caso, por supuesto, si  $n=0$  y  $X^1$  así como  $X^2$  se dan como enlace covalente sencillo, todo el grupo de unión L es un enlace covalente sencillo.

5 W representa etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno o dodecileno; o 1,4-fenileno, 1,4-naftileno, 1,5-naftileno o 2,6-naftileno, que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro o metilo;

n es 0 ó 1.

10 Los colorantes azoicos dicroicos polimerizables de la invención, también denominados a continuación en el presente documento colorantes de la presente invención, pueden prepararse fácilmente usando métodos bien conocidos por el experto en la técnica, tales como los documentados en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme-Verlag, Stuttgart.

15 Un aspecto adicional de la presente invención también se refiere a mezclas mesógenas polimerizables que comprenden al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula (I). Para la preparación de tales mezclas, también denominadas a continuación en el presente documento mezclas de la invención, que pueden usarse además para la preparación de redes y geles de polímero dicroico, tales como polarizadores no estructurados y estructurados, los colorantes según la presente invención puede usarse de manera individual. Alternativamente, dos o más de los colorantes de la invención pueden usarse también en combinación. El número de colorantes de la invención de fórmula I presentes en el hospedador prevalente puede depender principalmente del rango de trabajo espectral del polímero y de la solubilidad de los colorantes. Pueden lograrse preferiblemente polarizadores coloreados, que absorben en un rango espectral selectivo, mediante la presencia de uno o dos colorantes en el hospedador. Pueden lograrse preferiblemente polarizadores negros, que absorben selectivamente en todo el rango visible, mediante la presencia de tres o más colorantes.

20 Normalmente, el contenido total del colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula I según la invención en el hospedador respectivo, tal como las mezclas de la invención, puede depender de diferentes factores tales como la solubilidad en el hospedador y la capacidad de absorción (extinción) de los colorantes implicados. Las concentraciones de colorante preferidas pueden estar en el intervalo del 0,01 al 50% en peso, más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 20% en peso, lo más preferiblemente desde el 0,01 hasta el 10% en peso.

En una realización adicional las mezclas de la invención pueden comprender además otro colorante dicroico o no dicroico, mezcla resultante que puede usarse como colorante dicroico de un tono de color deseado. No se impone ninguna limitación en este contexto.

30 En una realización adicional, las mezclas mesógenas, polimerizables que comprenden al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de esta invención, comprenden además al menos un compuesto liquidocristalino polimerizable (LCP). Los compuestos liquidocristalinos polimerizables se conocen bien por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos EP 0331233, WO 95/24454, US 5.567.349, US 5.650.534, WO 00/04110, WO 00/07975, WO 00/48985, WO 00/55110 y WO 00/63154. Para el ajuste de las propiedades mesomórficas y la supresión de la cristalización, también pueden usarse mezclas de dos o más componentes de LCP. También puede ser posible la adición de compuestos isotrópicos que comprenden dos o más grupos polimerizables, denominados agentes de reticulación. Además, también pueden estar presentes en la mezcla aditivos bien conocidos tales como, por ejemplo, derivados de fenol para estabilización y fotoiniciadores tales como, por ejemplo, Irgacure®.

40 Por tanto, mezclas preferidas de la invención comprenden al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según la fórmula general I y al menos un compuesto liquidocristalino polimerizable y opcionalmente aditivos, tales como agentes de reticulación, estabilizadores y fotoiniciadores.

Se prefieren particularmente mezclas de la invención que comprenden de uno a cuatro colorantes azoicos dicroicos polimerizables de fórmula I y al menos un compuesto liquidocristalino polimerizable que comprende dos grupos polimerizables y opcionalmente aditivos tales como agentes de reticulación, estabilizadores y fotoiniciadores.

45 Los colorantes azoicos dicroicos según la invención también tienen valor en la fabricación de capas colestéricas con colorante. Cuando se añaden a una mezcla colestérica, los colorantes azoicos dicroicos según la invención pueden contribuir a la potenciación de efectos de colores especiales y, por tanto, su uso adicional en la formación de dispositivos colestéricos con colorante es un recurso adicional y valioso.

50 Por tanto, en una realización preferida, mezclas de la invención tal como se describieron anteriormente en el presente documento pueden comprender además, o bien (i) al menos un compuesto liquidocristalino polimerizable quiral, o bien (ii) al menos un componente quiral, para inducir una fase colestérica para la creación de capas colestéricas con colorante.

Las mezclas mesógenas, polimerizables según la presente invención pueden usarse además en la formación de redes y geles de polímero dicroico. Se ha encontrado que las redes poliméricas dicroicas [a continuación en el presente documento también denominadas películas de polímero liquidocristalino dicroico (películas de LCP)] son de uso particular y, por tanto, un aspecto adicional de la invención proporciona películas dicroicas que comprenden mezclas mesógenas polimerizables según la presente invención.

Tales películas de LCP pueden prepararse fácilmente mediante polimerización con UV o térmica de las mezclas de la presente invención. Una película que comprende una mezcla según la presente invención se forma sobre un sustrato, por ejemplo, preparando en primer lugar una disolución disolviendo la mezcla en un disolvente, que se aplica posteriormente a un soporte mediante diferentes técnicas de recubrimiento, tales como recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por menisco, recubrimiento por alambre, recubrimiento por rendija, impresión offset, impresión flexográfica, impresión por huecograbado e impresión por chorro de tinta. Tras la evaporación del disolvente, se polimeriza la película resultante usando luz UV para dar una película de polímero liquidocristalino dicroico reticulado de diversos grosores, preferiblemente de 5 a 10 micrómetros de grosor, pero también son posibles películas más gruesas. Si se requiere, tales películas pueden recubrirse además con otras capas, tales como por ejemplo capas protectoras para la protección frente al oxígeno, irradiación UV o tensión mecánica. Tales películas pueden usarse en la fabricación de dispositivos tales como polarizadores o filtros ópticos.

Los ejemplos de sustratos usados en la preparación de películas de LCP dicroico pueden incluir sustratos transparentes, tales como vidrio o plástico, incluyendo una capa de orientación, que puede inducir una orientación uniforme a la mezcla. Tales capas de orientación pueden incluir poliimida frotada, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables. Una clase muy adecuada de capas de orientación fotoorientables son polímeros fotoorientables linealmente (LPP), también denominados a veces redes de polímeros fotoorientados (PPN). Los antecedentes y la fabricación de tales capas de orientación se dan a conocer, por ejemplo, en los documentos US 5.389.698, US 5.838.407, US 5.602.661, US 6.160.597, US 6.144.428, US 6.300.991 todos del solicitante. Usando capas de LPP, pueden formarse segmentos (píxeles) de orientación variable localmente. Por tanto, pueden producirse no sólo capas de LCP dicroico alineadas uniformemente sino también patrones de orientación compleja estructurados dentro de las capas de LCP dicroico. Además, son factibles sistemas multicapa formados a partir de apilamientos de capas alternas de LPP y LCP, en los que al menos una de las capas de LCP es una capa de LCP dicroico. Tales capas o apilamiento de capas pueden cubrirse adicionalmente por otras capas funcionales bien conocidas, tales como, por ejemplo capas de protección frente al oxígeno o la humedad o capas para la protección frente a la radiación ultravioleta.

Recientemente se ha mostrado, por ejemplo en el documento WO 99/64924, que materiales de fotoorientación como los LPP también pueden orientar compuestos liquidocristalinos, tales como LCP, si se añaden a la mezcla que va a orientarse antes de la iluminación con luz polarizada. De esta manera, no es necesario formar por separado capas de orientación y capas de LCP. Por tanto, también es posible una preparación análoga de una película de LCP dicroico usando una mezcla de la invención, que contiene además un material fotoorientable.

Las mezclas y películas dicroicas de la presente invención pueden usarse para preparar dispositivos ópticos y electroópticos incluyendo dispositivos de seguridad. Un aspecto adicional de la invención proporciona por tanto un componente óptico o electroóptico o un dispositivo de seguridad que comprende una película de polímero liquidocristalino dicroico formada a partir de una mezcla de la invención. Los ejemplos de componentes ópticos o electroópticos pueden incluir filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores, etc. Los dispositivos de seguridad o autenticación pueden usarse, por ejemplo, para salvaguardar billetes de banco, tarjetas de crédito, valores, tarjetas de identidad y similares frente a la falsificación y la copia.

En otro aspecto, la invención proporciona una capa de orientación que contiene al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según la fórmula I. Tales capas de orientación, que pueden inducir una orientación uniforme a una mezcla liquidocristalina, pueden incluir poliimida frotada, o poliamida, o preferiblemente materiales fotoorientables. Por ejemplo, pueden lograrse fácilmente capas de orientación que contienen materiales fotoorientables mediante:

(i) preparar una disolución de una mezcla que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula I y al menos un material fotoorientable en un disolvente,

(ii) aplicar la disolución sobre un sustrato usando diferentes técnicas de recubrimiento,

(iii) evaporar el disolvente para obtener una película, y

(iv) polimerizar dicha película usando luz UV polarizada linealmente para dar dicha capa de orientación que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según la fórmula I.

Tales capas de orientación con colorante pueden usarse en la fabricación de componentes ópticos o electroópticos,

que pueden incluir filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores o elementos de dispositivos de seguridad.

Los siguientes ejemplos no limitativos describen adicionalmente la presente invención. Variaciones sobre estos que se encuentran dentro del alcance de la invención resultarán evidentes a un experto en la técnica.

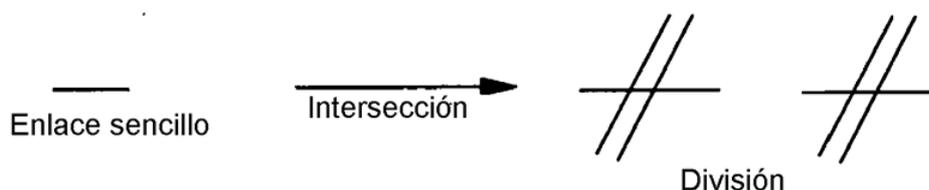
5 Se usan las siguientes abreviaturas:

DMAP 4-Dimetilaminopiridina

DMF N,N-Dimetilformamida

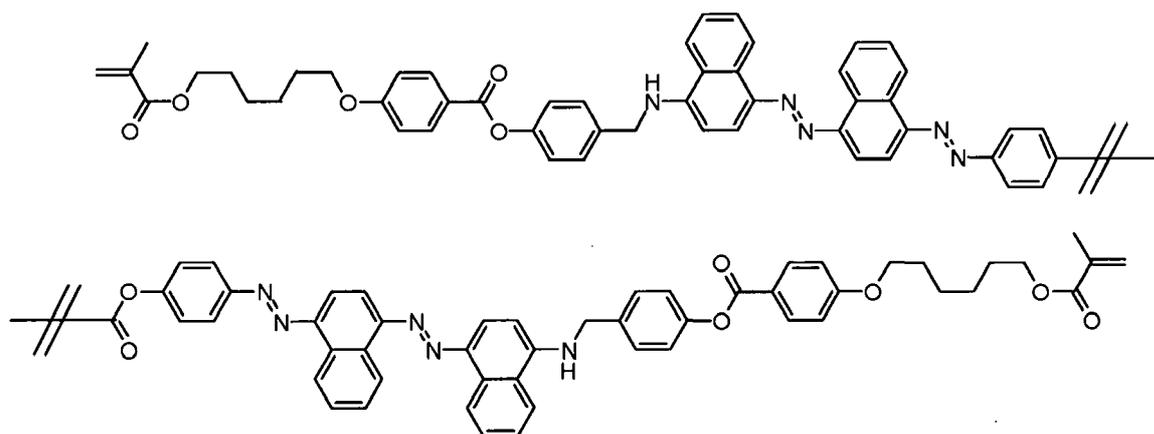
THF Tetrahidrofurano

10 Por motivos de legibilidad, algunas de las estructuras moleculares presentadas a continuación en el presente documento se dividen gráficamente en dos partes. Las partes que se intersecan se conectan mediante un enlace sencillo:

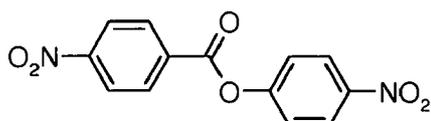


**EJEMPLO 1**

15 Preparación de 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoato de 4-[[4-[[4-(E)-[4-[[4-(E)-[4-[[4-(E)-[4-[[4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino]-1-naftil]diazetil]-1-naftil]diazetil]benzoil]oxi]fenil]diazetil]-1-naftil]diazetil]-1-naftil]amino)metil]fenilo:

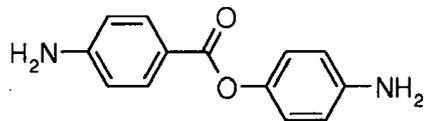


1) 4-nitrobenzoato de 4-nitrofenilo



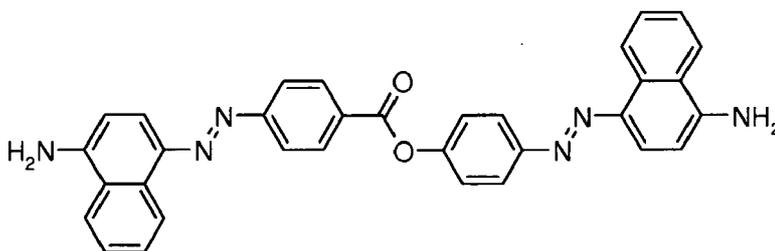
20 Se disolvieron 8,77 g de ácido 4-nitrobenzoico (52,5 mM) en 400 ml de THF y 53,1 g de trietilamina (525,0 mM). Se enfrió la disolución hasta -30°C y se añadieron gota a gota 6,01 g de metanosulfocloruro (52,5 mM). Se agitó la mezcla durante 1 h a esta temperatura, entonces se añadieron de una vez 6,95 g de 4-nitrofenol (50,0 mM), seguido de 250 mg de DMAP. Se agitó la mezcla de reacción durante 1 h a -30°C y se permitió que se calentase hasta temperatura ambiente con agitación durante la noche. Al día siguiente, se filtró la mezcla de reacción, se lavó la torta con THF y se evaporó el filtrado hasta sequedad. Se purificó el residuo mediante cromatografía usando gel de sílice y diclorometano dando 11,0 g (38,2 mM, 76%) de 4-nitrobenzoato de 4-nitrofenilo como cristales blancos.

## 2) 4-aminobenzoato de 4-aminofenilo



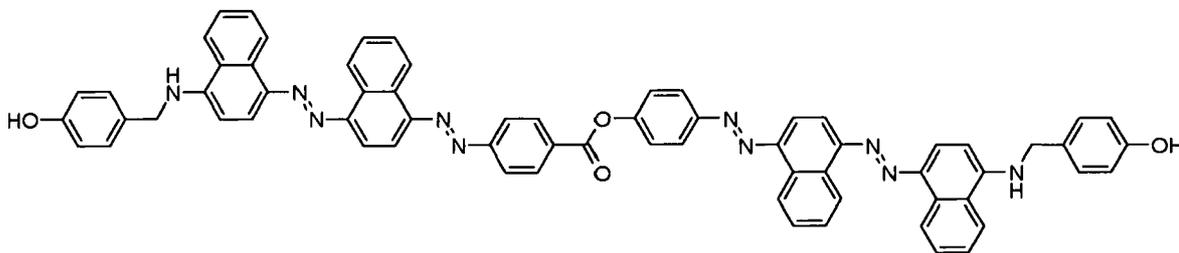
Se disolvieron 11,0 g de 4-nitrobenzoato de 4-nitrofenilo (38,2 mM) en 350 ml de acetato de etilo y se añadió 1,0 g de paladio sobre carbón (al 10%). Se hidrogenó la mezcla resultante a presión atmosférica hasta que se consumió la cantidad teórica de hidrógeno. Entonces se filtró la mezcla, se lavó la torta con acetato de etilo y se evaporó el filtrado hasta sequedad dando 8,71 g (38,2 mM, 99%) de 4-aminobenzoato de 4-aminofenilo como cristales de color ligeramente beis.

## 3) 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]benzoato de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]fenilo



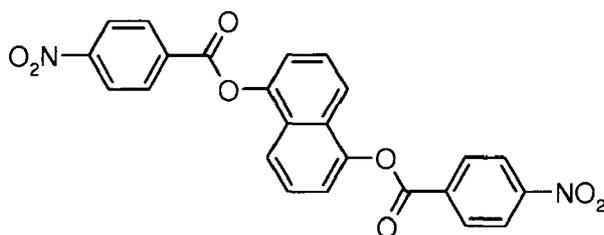
Se suspendieron 4,56 g de 4-aminobenzoato de 4-aminofenilo (20,0 mM) en 140 ml de agua y 25 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se enfrió la suspensión hasta 3°C y se añadió gota a gota una disolución de 2,83 g de nitrito de sodio (41,0 mM) en 10 ml de agua. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla durante 1 h a 3°C, entonces se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de aproximadamente 0,5 g de ácido amidosulfónico y se agitó la mezcla durante 10 min adicionales. Se añadió esta disolución diazoica a una disolución de 5,73 g de 1-naftilamina (40,0 mM) en 40 ml de etanol a 5-10°C. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla de acoplamiento durante 1 h a 3°C, entonces se añadieron 37,0 g de acetato de potasio y se continuó con la agitación durante 0,5 h. Entonces se ajustó el pH de esta mezcla a pH = 7 mediante la adición de disolución de amoniaco al 26%. Se vertió la mezcla sobre 800 ml de hielo-agua y se retiró el precipitado oscuro por filtración, se lavó con agua y se secó dando 17,60 g de cristales oscuros. Se llevaron a ebullición estos cristales durante 1 h en 150 ml de metanol, se enfrió la suspensión formada hasta temperatura ambiente y se retiró el sólido por filtración, se lavó con metanol y se secó dando 6,60 g (12,3 mM, 61%) de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]benzoato de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]fenilo como cristales oscuros.

## 4. 4-[(E)-[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-1-naftil]diazenil]benzoato de 4-[(E)-[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-1-naftil]diazenil]fenilo



Se disolvieron 1,17 g de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]benzoato de 4-[(E)-(4-amino-1-naftil)diazenil]fenilo (2,18 mM) en 10 ml de piridina y 60 ml de ácido acético glacial. Se enfrió la disolución hasta 5°C y se añadió gota a gota una disolución de 0,31 g de nitrito de sodio (4,40 mM) en 5 ml de agua. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla durante 1 h a 5°C, entonces se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de aproximadamente 30 mg de ácido amidosulfónico y se agitó la mezcla durante 5 min adicionales. A esta disolución se le añadió una disolución de 1,09 g de 4-[(1-naftilamino)metil]fenol (4,40 mM) en 10 ml de DMF a 5°C. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla de acoplamiento durante 0,5 h a 5°C, luego 0,5 h a 10-15°C. Se vertió la mezcla de reacción sobre hielo-agua y se retiró el precipitado oscuro por filtración y se secó dando 2,40 g de un sólido negro. Se disolvió este sólido en 25 ml de THF y a esta disolución se le añadieron gota a gota 50 ml de metanol a temperatura ambiente. Cuando se completó la adición, se agitó la suspensión resultante durante 20 min y entonces se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con metanol y se secaron dando 0,97 g (0,92 mM, 42%) de 4-[(E)-[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-1-naftil]diazenil]benzoato de 4-[(E)-[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-1-naftil]diazenil]fenilo

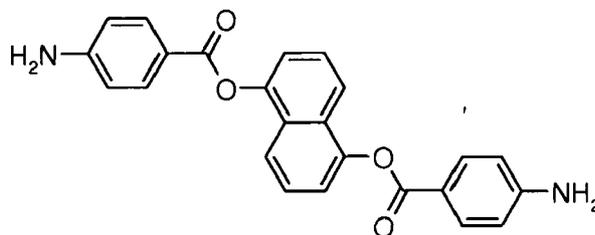




Se disolvieron 8,0 g de 1,5-dihidroxi-naftaleno (50,0 mM) en 150 ml de piridina y se enfrió la disolución hasta 0°C. A esta temperatura se añadieron en porciones 27,8 g de cloruro de 4-nitrobenzoilo (150,0 mM), con lo cual la temperatura se elevó hasta aproximadamente 30°C. Entonces, se añadieron 0,6 g de DMAP (5,0 mM) y se agitó la mezcla durante la noche a una temperatura de baño de 140°C. Al día siguiente, se permitió que se enfriase la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 500 ml de agua y se agitó la mezcla resultante durante 1 h a una temperatura de baño de 140°C. Entonces se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró. Se lavó la torta con agua y se secó dando 22,2 g (48,4 mM, 97%) de 4-nitrobenzoato de 5-[(4-nitrobenzoyl)oxi]-1-naftilo como cristales de color beis.

5

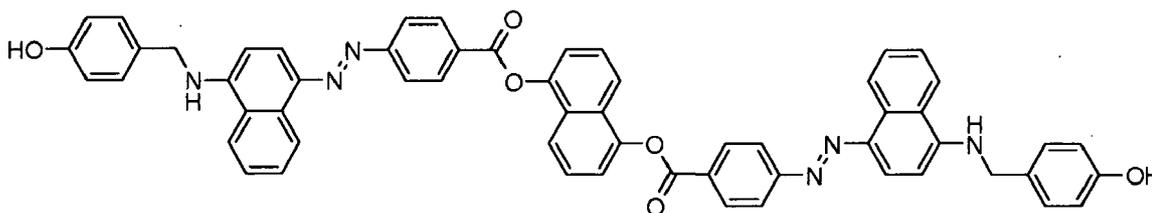
10 2) 4-aminobenzoato de 5-[(4-aminobenzoyl)oxi]-1-naftilo



Se suspendieron 22,2 g de 4-nitrobenzoato de 5-[(4-nitrobenzoyl)oxi]-1-naftilo (48,4 mM) en 400 ml de DMF y se añadieron 2,5 g de paladio sobre carbón (al 10%). Se hidrogenó la mezcla resultante a presión atmosférica hasta que se consumió la cantidad teórica de hidrógeno. Entonces se filtró la mezcla, se lavó la torta con DMF y se vertió el filtrado sobre 4 l de agua. Se agitó la suspensión resultante durante 10 min y se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con agua y se secaron dando 16,0 g (40,2 mM, 83,0%) de 4-aminobenzoato de 5-[(4-aminobenzoyl)oxi]-1-naftilo como cristales de color beis.

15

3) 4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-benzoato de 5-[[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)benzoyl]oxi]-1-naftilo



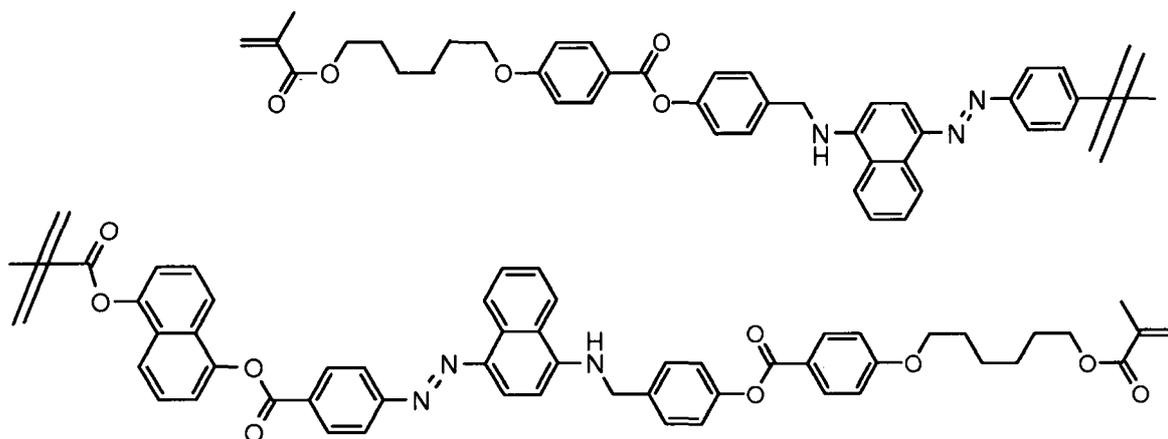
20

Se suspendieron 1,99 g de 4-aminobenzoato de 5-[(4-aminobenzoyl)oxi]-1-naftilo (5,0 mM) en 50 ml de DMF y 3 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se enfrió la suspensión hasta 3-7°C y se añadió gota a gota una disolución de 0,70 g de nitrito de sodio (10,1 mM) en 5 ml de agua. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla durante 45 min a 3°C, entonces se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de aproximadamente 30 mg de ácido amidosulfónico y se agitó la mezcla durante 10 min adicionales. A esta mezcla se le añadieron 40 ml de hielo-agua seguido de una disolución de 2,49 g de 4-[(1-naftilamino)metil]fenol (10,0 mM) en 10 ml de DMF (gota a gota) a 5-10°C. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla de acoplamiento durante 2 h a 10-20°C, entonces se añadieron 50 ml de agua y se continuó con la agitación durante 10 min. Entonces se ajustó el pH de esta mezcla a pH = 7 mediante la adición de disolución de amoniaco al 26%. Se vertió la mezcla sobre 100 ml de agua y se retiró el precipitado de color rojo por filtración, se lavó con agua y se secó dando 4,40 g (4,79 mM, 96%) de 4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-benzoato de 5-[[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)benzoyl]oxi]-1-naftilo como un polvo de color rojo.

25

30

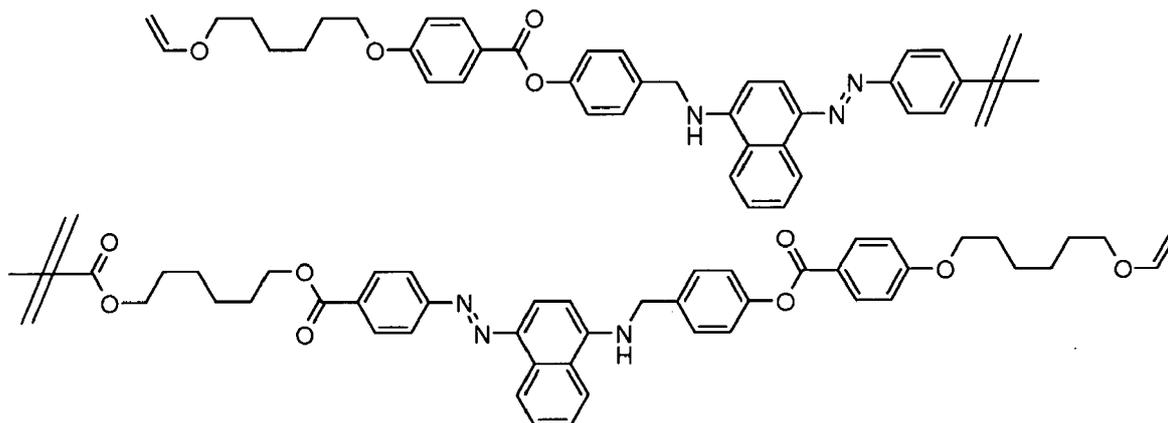
3) 4-((E)-[4-((E)-[4-((E)-[4-[(6-(metacriloiloxi)hexil]oxi)benzoyl]oxi]bencil)amino)-1-naftil]diazenil)-benzoato de 5-[[4-((E)-[4-((E)-[4-[(6-(metacriloiloxi)hexil]oxi)benzoyl]oxi]bencil)amino)-1-naftil]diazenil)benzoyl]oxi]-1-naftilo



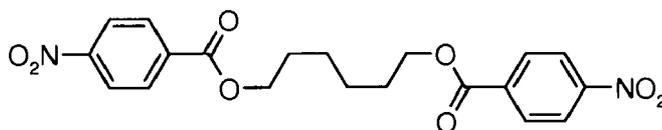
Se disolvieron 1,53 g de ácido 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoico (5,0 mM) en 50 ml de THF y 5,06 g de trietilamina (50,0 mM). Se enfrió la disolución hasta  $-30^{\circ}\text{C}$  y se añadieron gota a gota 0,57 g de metanosulfocloruro (5,0 mM). Se agitó la mezcla durante 1 h, tiempo durante el cual se permitió que se elevase la temperatura hasta  $-10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, se añadieron de una vez 1,84 g de 5-[[4-((E)-{4-[[4-hidroxibencil]amino]-1-naftil]diazenil]benzoil]oxi]-1-naftilo 4-((E)-{4-[[4-hidroxibencil]amino]-1-naftil]diazenil)-benzoato de (2,0 mM), seguido de 20 mg de DMAP. Se permitió que se calentase la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente con agitación durante la noche. Al día siguiente, se filtró la mezcla a través de un lecho de adyuvante de filtración Celite y se evaporó hasta sequedad. Se disolvió el residuo en 20 ml de diclorometano y a esta disolución se le añadieron gota a gota 20 ml de metanol a temperatura ambiente. Cuando se completó la adición, se agitó la suspensión resultante durante 10 min y entonces se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con metanol y se secaron dando 2,11 g (1,40 mM, 70%) de 5 4-((E)-[4-((4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi)bencil]amino)-1-naftil]diazenil)-benzoato de -[4-((E)-[4-((4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi)bencil]amino)-1-naftil]diazenil]benzoil]oxi]-1-naftilo como cristales de color rojo,  $\lambda_{\text{máx}} = 495 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 66000$  (THF).

### 15 EJEMPLO 3

Preparación de 4-((E)-[4-((4-[[6-(viniloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi)bencil]amino)-1-naftil]diazenil]benzoato de 6-[[4-((E)-[4-((4-[[6-(viniloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi)bencil]amino)-1-naftil]diazenil]benzoil]oxi]hexilo:



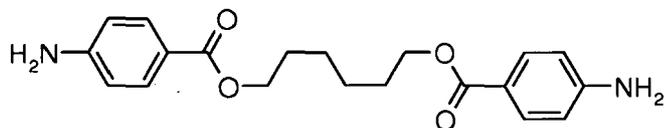
20 1) 4-nitrobenzoato de 6-[[4-(4-nitrobenzoil]oxi]hexilo



Se suspendieron 33,2 g de ácido 4-nitrobenzoico (200,0 mM), 24,4 g de 1,6-dibromohexano (100,0 mM) y 41,5 g de carbonato de potasio (300,0 mM) en 200 ml de DMF y se agitó esta mezcla a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 2 h. Entonces se enfrió hasta  $60^{\circ}\text{C}$ , se vertió sobre 600 ml de agua y se agitó la suspensión resultante durante 5 min. Se retiró el precipitado por filtración y se puso a reflujo la torta todavía húmeda durante 1 h en 300 ml de etanol. Entonces se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró. Se lavó la torta con etanol y se secó dando 40,3 g (96,8 mM, 97%) de 4-

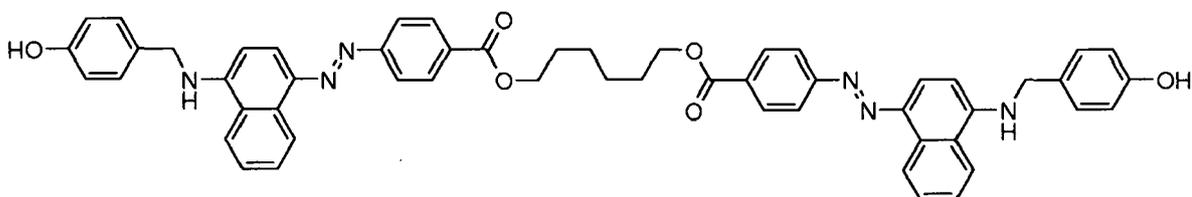
nitrobenzoato de 6-[(4-nitrobenzoil)oxi]hexilo como un polvo de color amarillo pálido.

2) 4-aminobenzoato de 6-[(4-aminobenzoil)oxi]hexilo



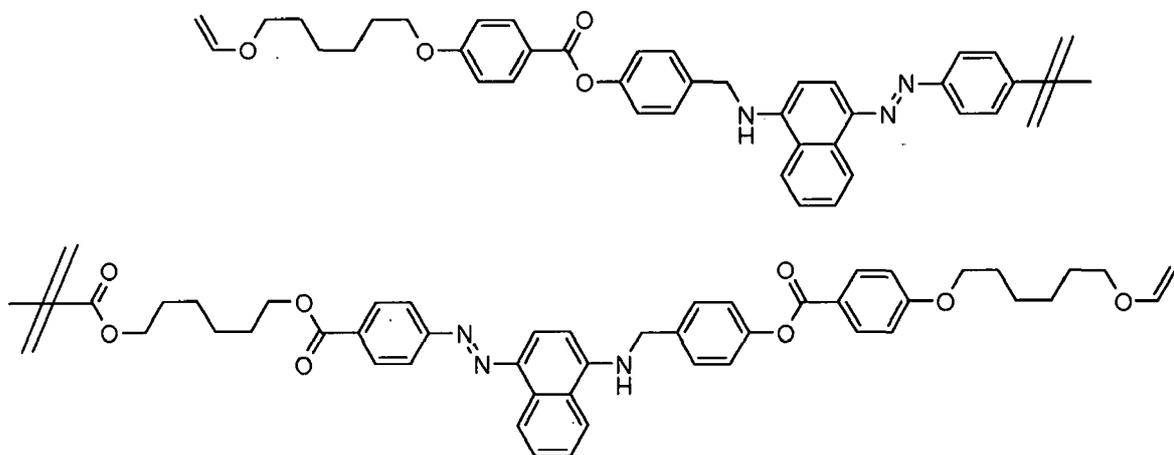
5 Se suspendieron 40,1 g de 4-nitrobenzoato de 6-[(4-nitrobenzoil)oxi]hexilo (96,3 mM) en 300 ml de acetato de etilo y 300 ml de THF y se añadieron 4,0 g de paladio sobre carbón (al 10%). Se hidrogenó la mezcla resultante a presión atmosférica hasta que se consumió la cantidad teórica de hidrógeno. Entonces se filtró la mezcla, se lavó la torta con DMF y se evaporó el filtrado. Se suspendió el residuo en 200 de ciclohexano. Se agitó durante 30 min y entonces se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con ciclohexano y se secaron dando 33,2 g (93,1 mM, 97%) de 4-aminobenzoato de 6-[(4-aminobenzoil)oxi]hexilo como cristales de color beis.

10 3) 4-((E)-{4-[(4-hidroxi)benzil]amino}-1-naftil)diazenil)-benzoato de 6-[[4-((E)-{4-[(4-hidroxi)benzil]amino}-1-naftil)diazenil]benzoil]oxi]hexilo



15 Se suspendieron 1,78 g de 4-aminobenzoato de 6-[(4-aminobenzoil)oxi]hexilo (5,0 mM) en 25 ml de DMF y 3 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se enfrió la suspensión hasta 3-7°C y se añadió gota a gota una disolución de 0,70 g de nitrito de sodio (10,1 mM) en 5 ml de agua. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla durante 45 min a 3°C, entonces se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de aproximadamente 30 mg de ácido amidosulfónico y se agitó la mezcla durante 10 min adicionales. A esta mezcla se le añadieron 40 ml de hielo-agua seguido de una disolución de 2,49 g de 4-[(1-naftilamino)metil]fenol (10,0 mM) en 10 ml de DMF (gota a gota) a 5-10°C. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla de acoplamiento durante 2 h a 10-20°C, entonces se añadieron 50 ml de agua y se continuó con la agitación durante 10 min. Entonces se ajustó el pH de esta mezcla a pH = 7 mediante la adición de disolución de amoníaco al 26%. Se vertió la mezcla sobre 100 ml de agua y se retiró el precipitado de color rojo por filtración, se lavó con agua y se secó dando 4,40 g (5,0 mM, 100%) de 4-((E)-{4-[(4-hidroxi)benzil]amino}-1-naftil)diazenil)-benzoato de 6-[[4-((E)-{4-[(4-hidroxi)benzil]amino}-1-naftil)diazenil]benzoil]oxi]hexilo como un polvo de color rojo.

25 4) 4-((E)-{4-[(4-[(6-(viniloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]benzil]amino}-1-naftil)diazenil)benzoato de 6-[[4-((E)-{4-[(4-[(6-(viniloxi)hexil]oxi)benzoil]oxi]benzil]amino)-1-naftil)diazenil]benzoil]oxi]hexilo

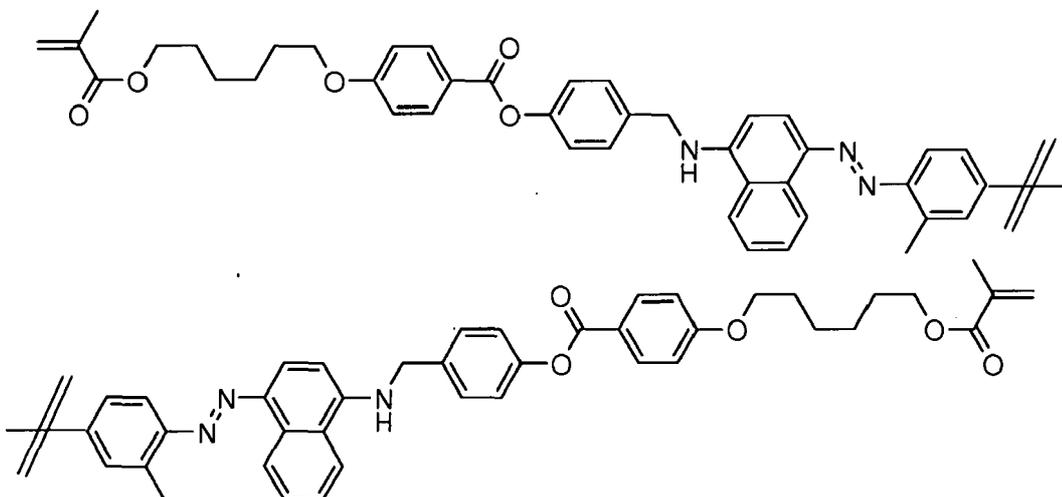


30 Se disolvieron 0,66 g de ácido 4-[[6-(viniloxi)hexil]oxi]benzoico (2,5 mM) en 25 ml de THF y 2,53 g de trietilamina (25,0 mM). Se enfrió la disolución hasta -30°C y se añadieron gota a gota 0,29 g de metanosulfocloruro (2,5 mM). Se

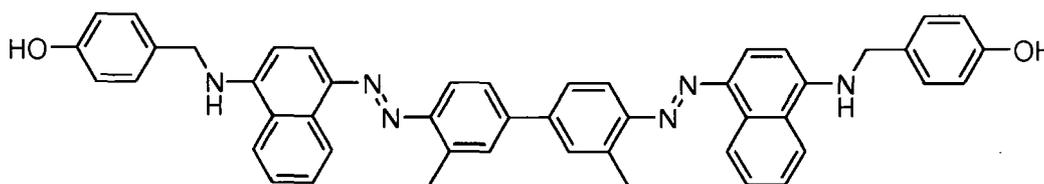
agitó la mezcla durante 1 h, tiempo durante el cual se permitió que se elevase la temperatura hasta  $-10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, se añadieron de una vez 0,88 g de 4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-benzoato de 6-[[4-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)benzoil]oxi]hexilo (1,0 mM), seguido de 10 mg de DMAP. Se permitió que se calentase la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente con agitación durante la noche. Al día siguiente, se filtró la mezcla a través de un lecho de adyuvante de filtración Celite y se evaporó hasta sequedad. Se disolvió el residuo en 15 ml de THF y a esta disolución se le añadieron gota a gota 25 ml de metanol a temperatura ambiente. Cuando se completó la adición, se agitó la suspensión resultante durante 30 min a temperatura ambiente y entonces se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con metanol y se secaron dando 0,75 g (0,55 mM, 55%) de 4-((E)-[4-[[4-[[6-(viniloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil)benzoato de 6-[[4-((E)-[4-[[4-[[6-(viniloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]benzoil]oxi]hexilo como cristales de color rojo,  $\lambda_{\text{máx}} = 478 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 62000$  (THF).

#### EJEMPLO 4

Preparación de 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoato de 4-[[4-((E)-[4-((E)-[4-[[4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino]metil]-fenilo:

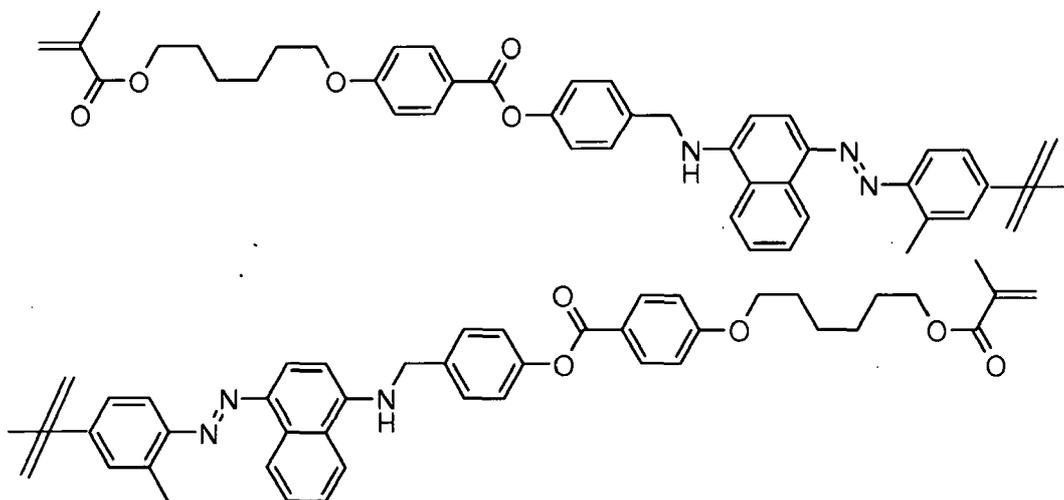


1) 4-[[4-((E)-[4'-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino]metil]-fenol



Se suspendieron 51,5 g de o-tolidina (200,0 mM) en 400 ml de agua y se agitó fuertemente hasta que resultó una suspensión fina: A esta suspensión se le añadieron 100 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se enfrió la suspensión hasta  $5^{\circ}\text{C}$  y a esta temperatura se añadió una disolución de 29,0 g de nitrito de sodio (420,0 mM) en 100 ml de agua a lo largo de 1 h. Cuando se completó la adición, se agitó la mezcla durante 1,5 h a esta temperatura, entonces se destruyó el exceso de nitrito mediante la adición de aproximadamente 2 g de urea y se agitó la mezcla durante 10 min adicionales. Se añadió esta disolución a una disolución enfriada de 99,7 g de 4-[[1-naftilamino]metil]fenol (400,0 mM) en 400 ml de DMF a lo largo de 30 min a  $5-10^{\circ}\text{C}$ . Durante la adición de la disolución de tetrazonio, se añadieron aproximadamente 300 g de hielo con el fin de mantener la temperatura a  $5-10^{\circ}\text{C}$ . Cuando se completó la adición de la disolución de tetrazonio, se añadió gota a gota una disolución de 39,25 g de acetato de potasio (400,0 mM) en 40 ml de agua y entonces se agitó la mezcla de acoplamiento durante 2 h a  $5^{\circ}\text{C}$ . Entonces, se añadieron gota a gota 1200 ml de una disolución diluida de amoniaco (80 ml de disolución de amoniaco al 26% y 1120 ml de agua) a  $5-10^{\circ}\text{C}$ , lo que dio  $\text{pH} = 8-9$ . Entonces se ajustó el  $\text{pH}$  a 7 mediante la adición de una pequeña cantidad de ácido acético glacial. Se retiraron los sólidos resultantes por filtración y se lavó la torta húmeda dos veces con 150 ml de agua cada vez. Se trató la torta todavía húmeda con 1000 ml de metanol. Se puso a reflujo esta suspensión durante 1 h, se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró. Se lavó la torta con 200 ml de metanol y se secó dando 164,2 g (224,0 mM; 112% (contiene sales)) de 4-[[4-((E)-[4'-((E)-[4-[(4-hidroxibencil)amino]-1-naftil]diazenil)-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino]metil]-fenol como un polvo de color rojo.

2) 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoato de 4-[[4-[(E)-(4'-[(E)-[4-[[4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino)metil]-fenilo



5

Se disolvieron 1,46 g de ácido 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoico (4,75 mM) en 30 ml de THF y 4,81 g de trietilamina (47,5 mM). Se enfrió la disolución hasta  $-30^{\circ}\text{C}$  y se añadieron gota a gota 0,54 g de metanosulfocloruro (4,75 mM). Se agitó la mezcla durante 1 h, tiempo durante el cual se permitió que se elevase la temperatura hasta  $-10^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura, se añadieron de una vez 1,39 g de 4-[[4-[(E)-(4'-[(E)-[4-[[4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino)metil]-fenilo (1,90 mM), seguido de 20 mg de DMAP. Se permitió que se calentase la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente con agitación durante la noche. Al día siguiente, se filtró la mezcla a través de un lecho de adyuvante de filtración Celite y se evaporó hasta sequedad. Se suspendió el residuo en 20 ml de acetona y 10 ml de THF y a esta suspensión se le añadieron gota a gota 20 ml de metanol a  $0-5^{\circ}\text{C}$ . Cuando se completó la adición, se agitó la suspensión resultante durante 30 min a  $40^{\circ}\text{C}$  y entonces se retiraron los sólidos por filtración, se lavaron con metanol y se secaron dando 1,98 g (1,51 mM, 80%) de 4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoato de 4-[[4-[(E)-(4'-[(E)-[4-[[4-[[6-(metacrililoiloxi)hexil]oxi]benzoil]oxi]bencil]amino)-1-naftil]diazenil]-3,3'-dimetil-1,1'-bifenil-4-il]diazenil]-1-naftil]amino)metil]-fenilo como un sólido de color rojo,  $\lambda_{\text{máx}} = 511 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 70000$  (THF).

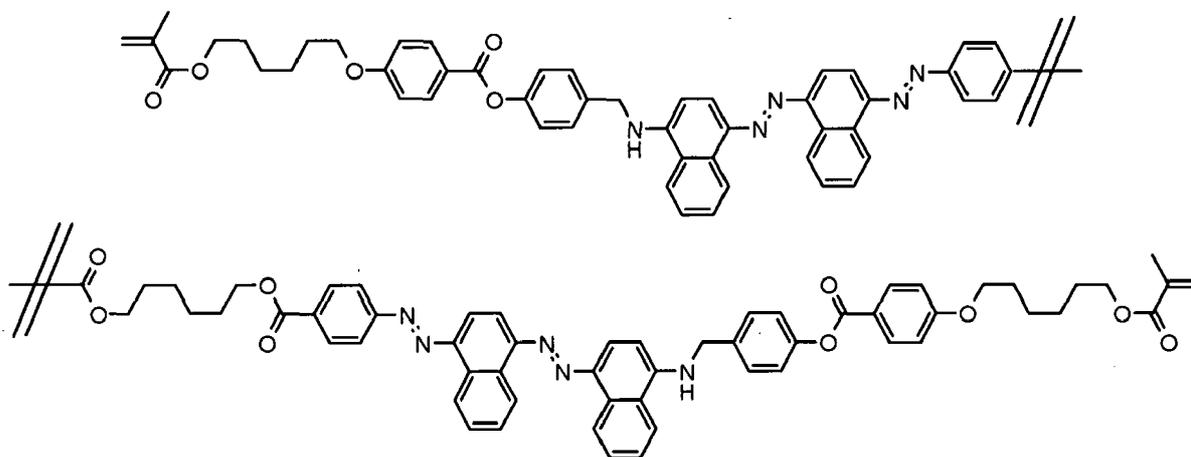
10

15

### EJEMPLOS 5-13

20 A continuación en el presente documento se facilitarán las fórmulas estructurales y los datos de UV (valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  y  $\epsilon$ ; en THF, si no se indica de otro modo) de colorantes dicroicos adicionales según la invención, sintetizados usando métodos similares a los descritos en los ejemplos 1-4.

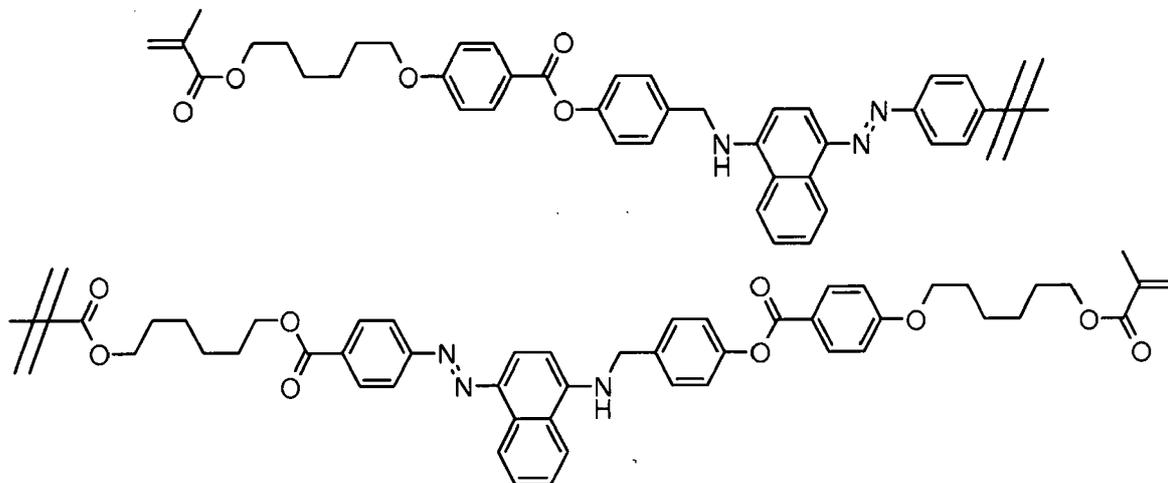
### EJEMPLO 5



25

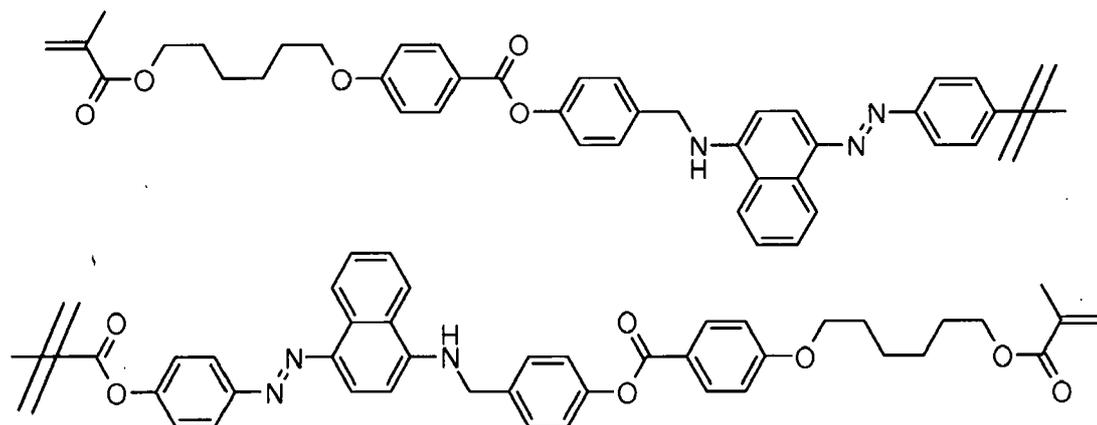
$\epsilon = 73000$ ,  $\lambda_{\text{máx}} = 571 \text{ nm}$

**EJEMPLO 6**



$\epsilon = 62000$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 478 \text{ nm}$

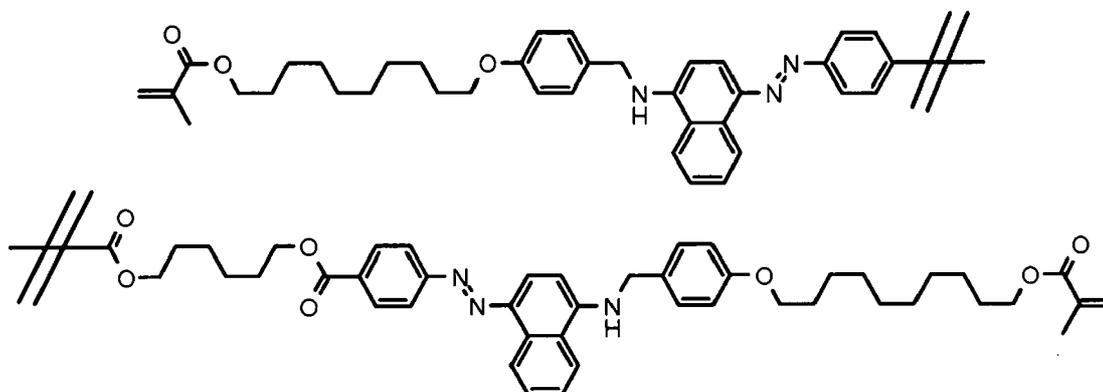
**5 EJEMPLO 7**



$\epsilon = 60000$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 484 \text{ nm}$

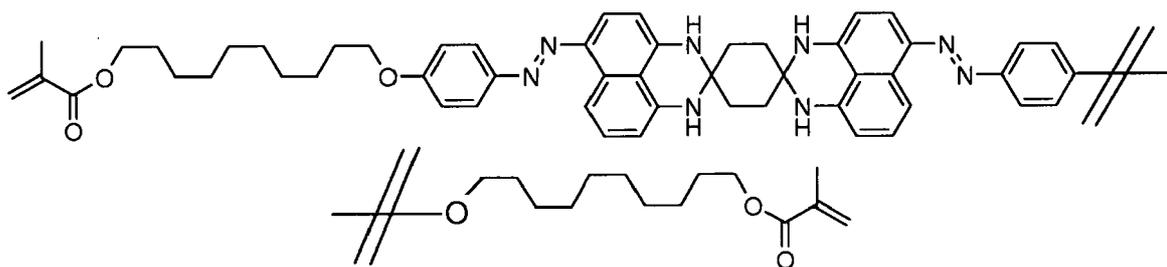
**EJEMPLO 8**

10

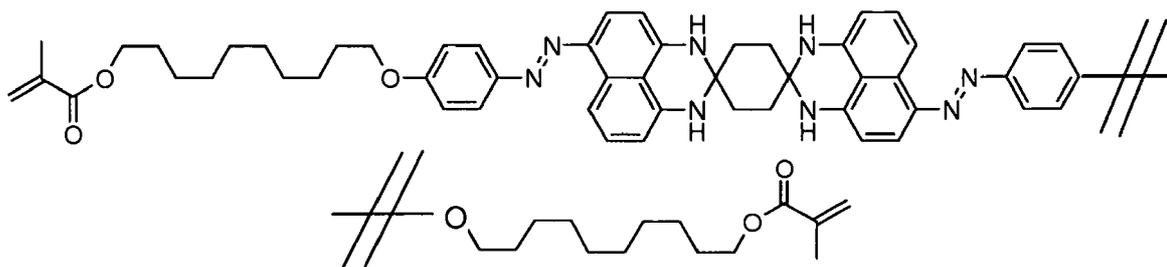


$\epsilon = 60000$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 482 \text{ nm}$

**EJEMPLO 9**



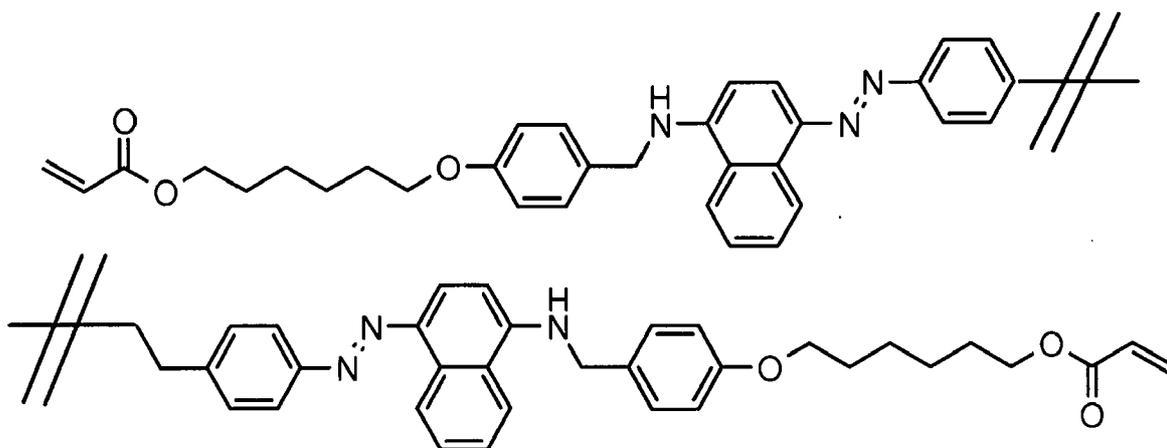
y



5

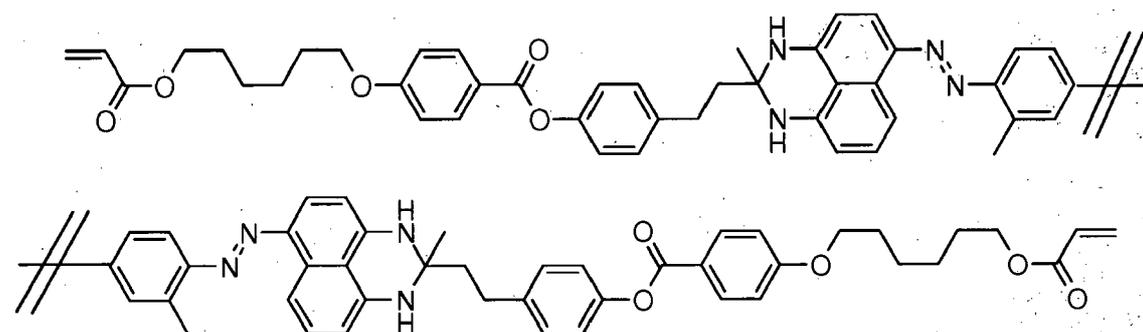
$\epsilon = 32100$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 493 \text{ nm}$

**EJEMPLO 10**



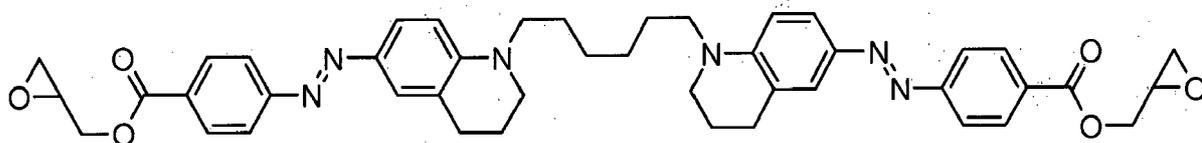
10  $\epsilon = 52000$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 449 \text{ nm}$

**EJEMPLO 11**



$\epsilon = 64300$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 551 \text{ nm}$

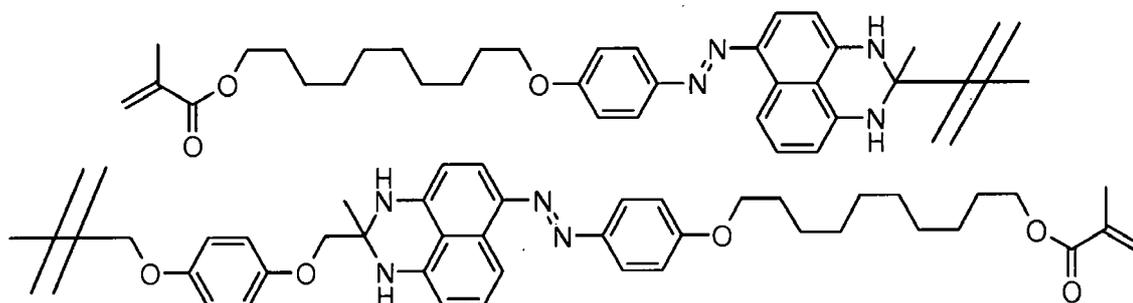
**EJEMPLO 12**



$\epsilon = 66300$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 465 \text{ nm}$

**EJEMPLO 13**

5

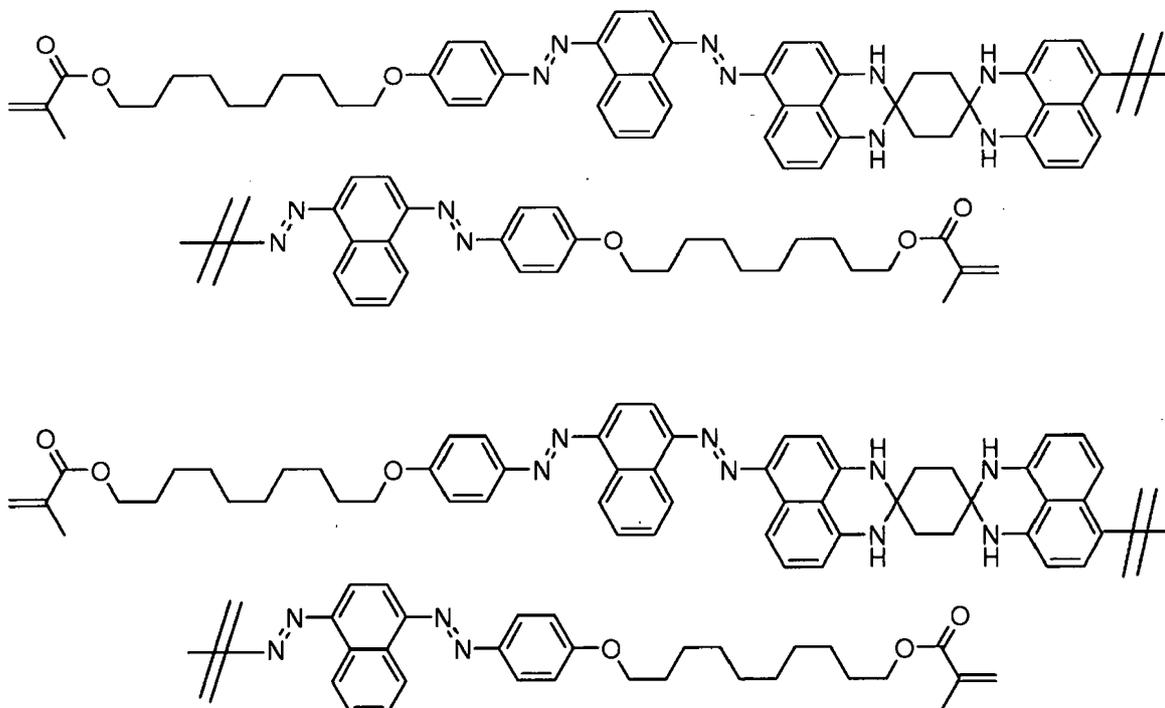


$\epsilon = 32800$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 489 \text{ nm}$

**EJEMPLO 14**

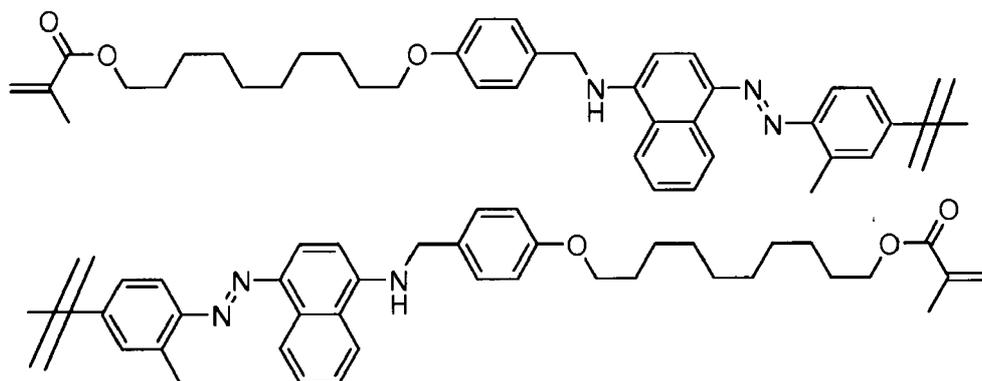
10

y



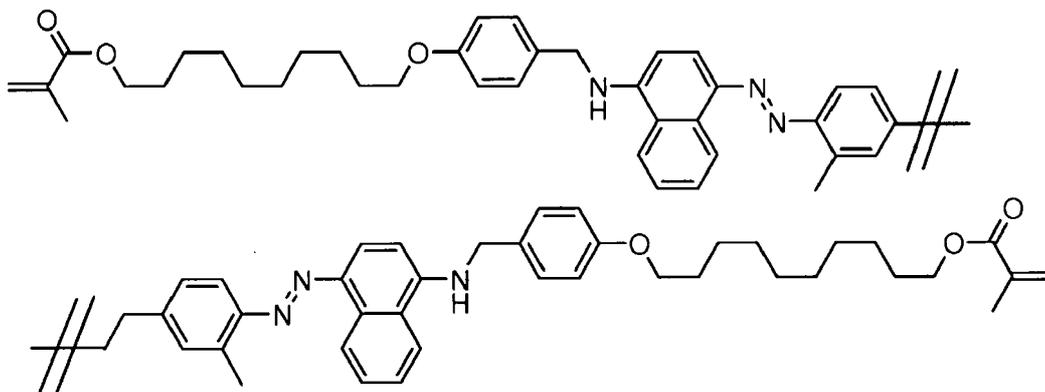
$\epsilon = 78000$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 596 \text{ nm}$

15 **EJEMPLO 15**



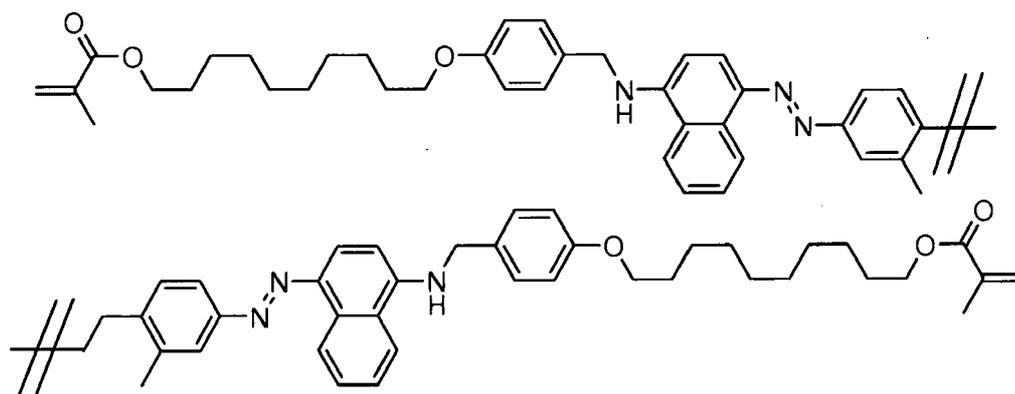
$\epsilon = 69300$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 511 \text{ nm}$

**EJEMPLO 16**



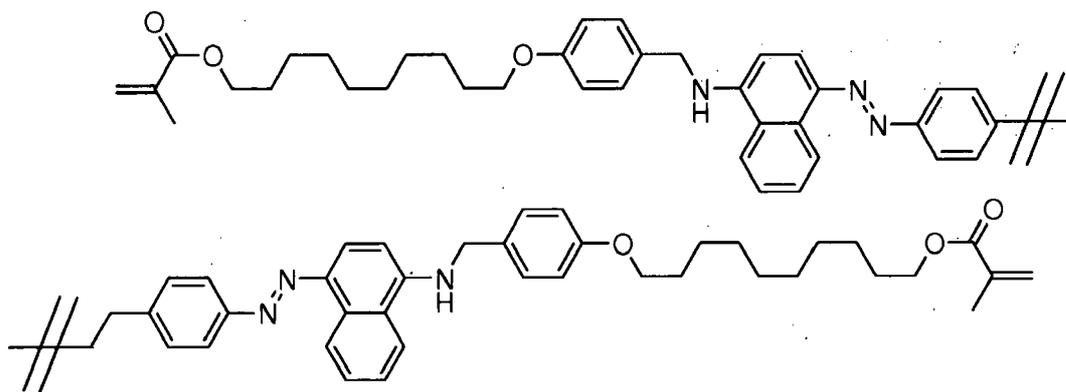
$\epsilon = 57300$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 449 \text{ nm}$

**EJEMPLO 16a**



$\epsilon = 57300$ ,  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}} = 449 \text{ nm}$

**EJEMPLO 17**



$$\epsilon = 57000, \lambda_{\text{máx}} = 449 \text{ nm}$$

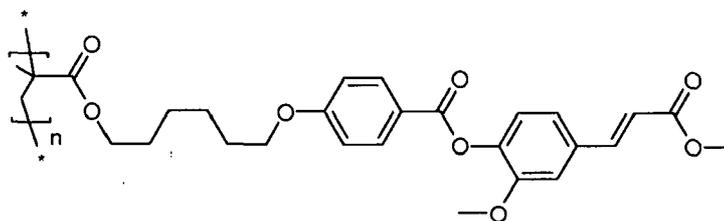
### EJEMPLOS PARA LA PREPARACIÓN DE MEZCLAS DICROICAS

- 5 Los parámetros de orden mostrados a continuación en el presente documento en los ejemplos 18 - 22 se obtienen cada uno disolviendo un colorante dicroico en una mezcla de LCP,  $M_{\text{LCP}}$ . La mezcla  $M_{\text{LCP}}$  se componía del 99% en peso del monómero de LCP 2,5-bis-[4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi]benzoato de 10-[(4'-ciano-1,1'-bifenil-4-il)oxi]decilo (descrito en el documento WO 00/551100, método de fabricación similar al ejemplo 1) y el 1% en peso de Tinuvin 123 (Ciba).
- 10 A esta mezcla  $M_{\text{LCP}}$  se le añadió el 2% en peso del fotoiniciador IRGARCURE369 (Ciba) y la cantidad facilitada a continuación del colorante dicroico respectivo para dar la mezcla  $M_{\text{LCP}}/\text{COLORANTE}$ .

### EJEMPLOS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE LCP DICROICO

- 15 Se prepararon muestras de películas de LCP dicroico, en las que cada muestra comprendía una capa de alineación y una capa de polímero liquidocristalino dicroico. Se produjeron las capas de alineación usando la técnica de alineación fotopolimerizable linealmente (LPP). La preparación de las muestras se describe a continuación.

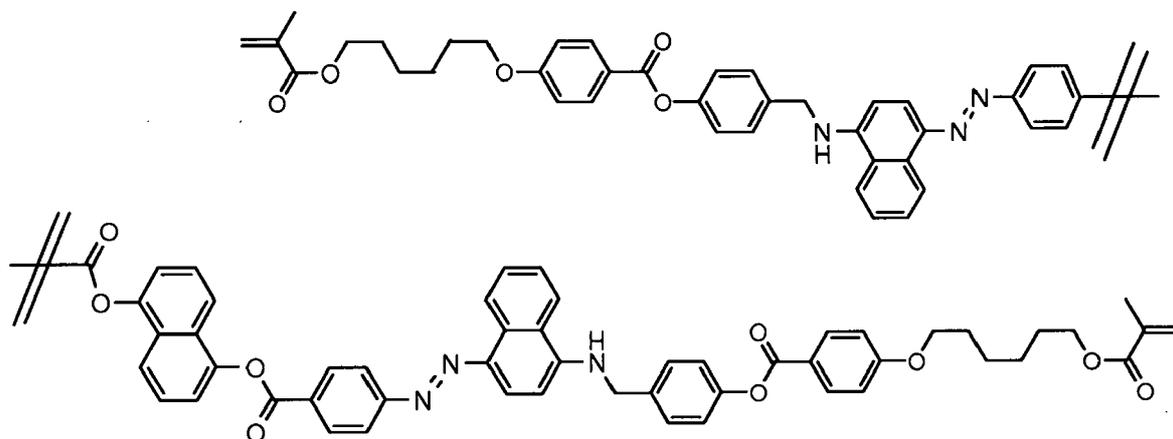
Se describen materiales de LPP adecuados para la producción de una capa de orientación de LPP, por ejemplo, en las publicaciones de patente EP 0 611 786, WO 96/10049 y EP 0 763 552, e incluyen derivados del ácido cinámico y derivados del ácido ferúlico. Para los ejemplos, se eligió el siguiente material de LPP:



- 20 Se recubrió por centrifugación una disolución al 2% de este material de LPP en metil propil cetona (MPK) como disolvente, a 2000 rpm durante 60 segundos a temperatura ambiente (20°C). Entonces se secó la capa durante de 5 a 10 minutos a de 130 a 150°C sobre una placa calefactora. Posteriormente, se expuso la capa a luz polarizada linealmente de una lámpara de mercurio de alta presión durante de 10 a 550 segundos (dependiendo de la intensidad de la lámpara y de las características de las capas de LPP y de LCP dicroico) a temperatura ambiente.
- 25 Entonces se usó la capa como capa de orientación para un material liquidocristalino que comprende colorantes dicroicos.

- 30 Para la producción de las capas de LCP dicroico, se disolvieron las mezclas  $M_{\text{LCP}}/\text{COLORANTE}$  en anisol para dar una disolución al 20% en peso. Entonces se recubrieron por centrifugación estas mezclas de LCP a 800 rpm durante 60 segundos encima de las capas de LPP fotoexpuestas. Entonces se secaron las capas de LCP dicroico recubiertas por centrifugación a 95°C durante aproximadamente 5 minutos sobre una placa calefactora. Para la reticulación fotoiniciada de los componentes liquidocristalinos y colorantes, se expusieron las capas a luz isotrópica de una lámpara de xenón durante aproximadamente 5 minutos (dependiendo de la intensidad de la lámpara) en una atmósfera inerte.



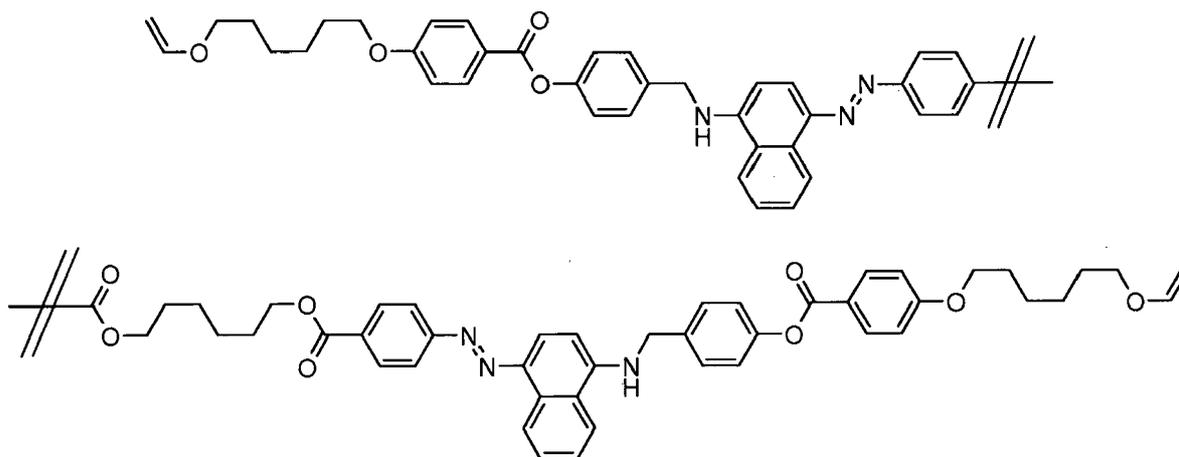


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{m\acute{a}x} = 514$  nm fue: S = 0,85.

### EJEMPLO 21

- 5 Para este ejemplo, se usó el 4% en peso del colorante dicroico del ejemplo 3

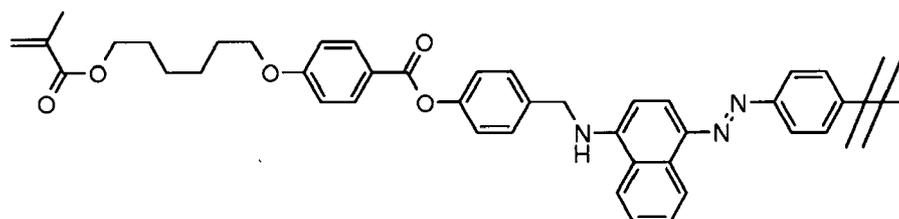


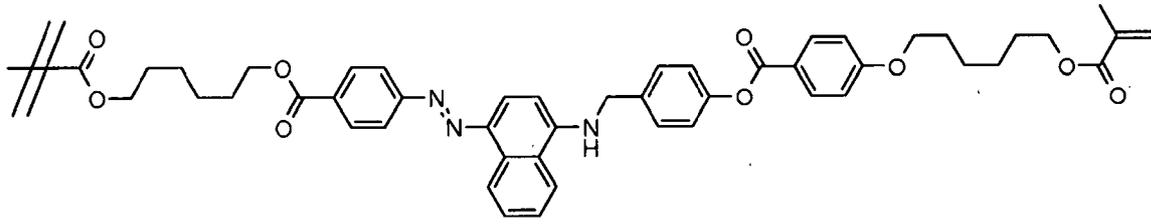
en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden S medido a la longitud de onda  $\lambda_{m\acute{a}x} = 502$  nm fue: S = 0,81.

### 10 EJEMPLO 22

- Para este ejemplo, se usó el 4% en peso del colorante dicroico del ejemplo 6



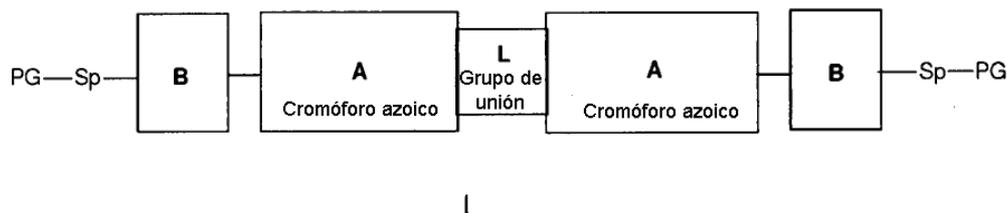


en la mezcla  $M_{LCP/COLORANTE}$ .

El resultado para el parámetro de orden  $S$  medido a la longitud de onda  $\lambda_{m\acute{a}x} = 501$  nm fue:  $S = 0,82$ .

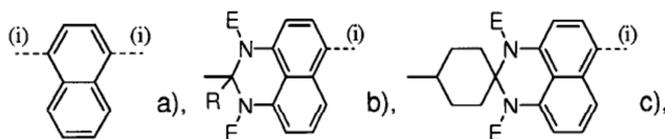
REIVINDICACIONES

1. Colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula general I

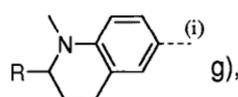
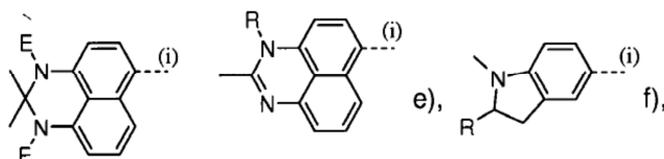


en la que:

5 A representa un residuo dicroico, que presenta al menos absorción parcial en la región visible entre 400 nanómetros y 800 nanómetros y que comprende al menos un grupo de unión azoico que se une a al menos un radical de fórmulas a) a g) mostradas a continuación,



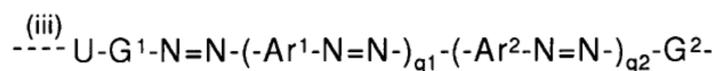
d),



y

10 en las que

el residuo dicroico está representado por la fórmula IV:



IV

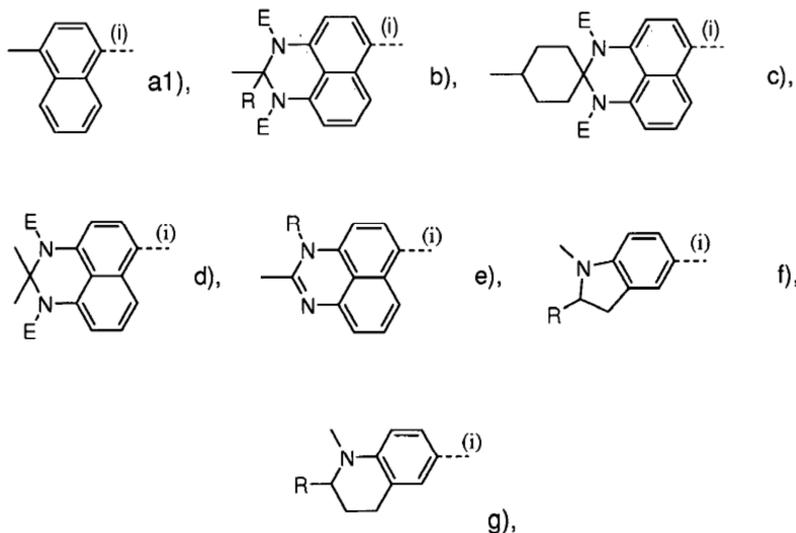
en la que la línea discontinua (ii) simboliza la unión al grupo B y en la que

15 Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup> son independientemente entre sí 1,4-fenileno, 1,4- o 1,5-naftileno, que no están sustituidos, están mono o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q,

en la que Q representa -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NR-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- y R representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

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

G<sup>1</sup>, G<sup>2</sup> representan independientemente entre sí 1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno, 2,5-tiazoleno o un grupo de fórmulas a1) a g)



10 1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno, 2,5-tiazoleno y grupo de fórmulas a1) a g) que no están sustituidos, mono o polisustituidos con flúor, cloro, hidroxilo, -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en las que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR<sup>1</sup>-CO-, -CO-NR<sup>1</sup>-, -NR<sup>1</sup>-CO-O-, -O-CO-NR<sup>1</sup>-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O-, en los que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,

con la condición de que G<sup>1</sup> no sea un grupo de fórmula d), y

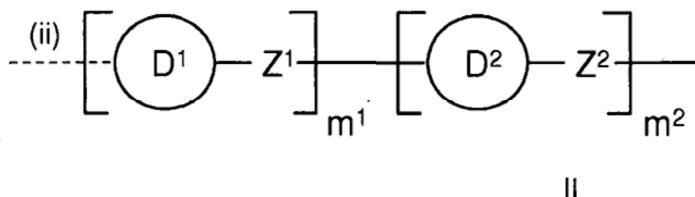
en las que las líneas discontinuas (i) simbolizan la unión al grupo de unión azoico y

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

20 E representa cada uno independientemente hidrógeno, radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, o acilo inferior seleccionado de grupos acetilo, propionilo, butirilo e isobutirilo, o un grupo polimerizable seleccionado de acrililo o metacrililo;

25 U representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquileo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NE'-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -N=CR-, -CR=N-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- o -CR=C-CO-; y R tiene el significado facilitado anteriormente; y E' representa hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono; con la condición de que si G<sup>1</sup> y G<sup>2</sup> son 1,4-fenileno, 2,4-tiazoleno o 2,5-tiazoleno sustituidos opcionalmente, al menos uno de Ar<sup>1</sup> o Ar<sup>2</sup> es 1,4-naftileno sustituido opcionalmente;

B representa un grupo de subestructura II



en la que la línea discontinua (ii) simboliza la unión al cromóforo azoico A y en la que

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

10 Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q o -CR=C-CO-, en la que Q y R tienen el significado facilitado anteriormente;

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

15 Sp representa un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente;

L representa un grupo de subestructura III



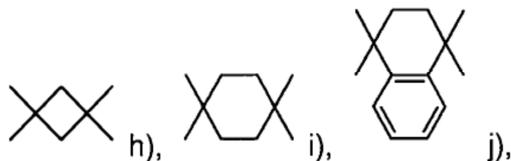
en la que:

25 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> representan cada uno independientemente un enlace covalente sencillo o una unidad espaciadora, que es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -NE'-, -NR-CO-, -CO-NR-, -NR-CO-O-, -O-CO-NR-, -NR-CO-NR-, -CH=CH-, -N=CR-, -CR=N-, -C≡C-, -O-CO-O- o -CR=C-CO-, en los que R y E' tienen el significado facilitado anteriormente;

30 W representa una unidad espaciadora, que es un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada, que no está sustituido, está monosustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente y en la que los heteroátomos no están unidos directamente entre sí, o un grupo aromático o alicíclico, que no está sustituido o está sustituido con flúor, cloro, ciano, nitro, o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor y en el que uno o más de los grupos CH<sub>2</sub> no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por Q, en la que Q tiene el significado facilitado anteriormente, y

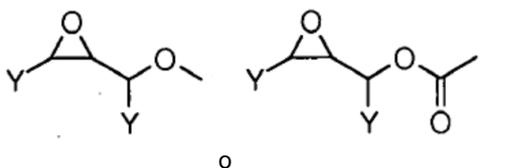
n es 0 ó 1

o, si dos radicales de fórmula d) se unen a L, L representa un radical de fórmulas h) a j) mostradas a continuación,



5 radical de fórmulas h) a j) que puede estar no sustituido, mono o polisustituido con flúor, cloro, hidroxilo,  $-NR^1R^2$  o con un residuo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-10 átomos de carbono, residuo alquilo que no está sustituido, está mono o polisustituido con flúor, y en las que uno o más de los grupos  $CH_2$  no adyacentes pueden reemplazarse independientemente por  $-O-$ ,  $-CO-O-$ ,  $-O-CO-$ ,  $-NR^1-CO-$ ,  $-CO-NR^1-$ ,  $-NR^1-CO-O-$ ,  $-O-CO-NR^1-$ ,  $-CH=CH-$ ,  $-C\equiv C-$ ,  $-O-CO-O-$ , en los que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono;

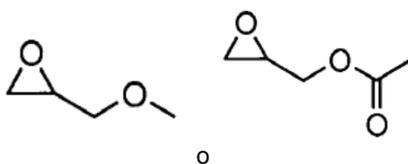
10 PG se seleccionan cada uno independientemente de las fórmulas  $CH_2=CY-$ ,  $CH_2=CY-COO-$ ,  $CH_2=CH-CO-NH-$ ,  $CH_2=C(Ph)-CO-NH-$ ,  $CH_2=CH-O-$ ,  $CH_2=CH-OOC-$ ,  $Ph-CH=CH-$ ,  $CH_2=CH-Ph-$ ,  $CH_2=CH-Ph-O-$ ,  $CH_2=CH=Ph-OCO-$ ,  $R^3-Ph-CH=CH-COO-$ ,  $R^2-OOC-CH=CH-Ph-O-$ , N-maleinimidilo,



15 en las que Y representa cada uno independientemente hidrógeno, cloro o metilo,  $R^2$  es hidrógeno o radicales hidrocarbonados de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono,  $R^3$  es hidrógeno o alcoxilo inferior que significa radicales hidrocarbonoxilo de cadena lineal y ramificada que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, Ph- es fenilo y -Ph- es 1,4-fenileno.

20 2. Colorante azoico dicroico polimerizable según la reivindicación 1, en el que A comprende al menos un grupo de unión azoico que se une a al menos un radical de fórmulas a), b), c), d) o g) radical de fórmulas a) a d) o g) que puede estar no sustituido, mono o polisustituido con cloro, o con un  $-CH_3$  y en el que en el radical de fórmula b) o g) R representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o isopropilo y en los radicales b)-d) E representa cada uno independientemente hidrógeno, metilo o acetilo.

3. Colorante azoico dicroico polimerizable según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que PG representa  $CH_2=CY-COO-$ ,  $CH_2=CH-O-$ ,  $CH_2=CH-OOC-$ ,



en las que Y es hidrógeno o metilo.

25 4. Uso de un colorante azoico dicroico polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para la preparación de mezclas mesógenas, polimerizables.

5. Mezcla mesógena, polimerizable que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula I según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30 6. Uso de una mezcla mesógena, polimerizable según la reivindicación 5, para la preparación de películas de polímero liquidocristalino dicroico.

7. Película de polímero liquidocristalino dicroico que comprende una mezcla mesógena, polimerizable según la reivindicación 5.

8. Uso de una película de polímero liquidocristalino dicroico según la reivindicación 7, para la fabricación de

dispositivos tales como polarizadores o filtros ópticos.

9. Procedimiento de preparación de una película de polímero liquidocristalino dicroico que comprende una mezcla mesógena, polimerizable según la reivindicación 5, que comprende

(i) preparar una disolución de dicha mezcla mesógena, polimerizable disolviendo dicha mezcla en un disolvente

5 (ii) aplicar dicha disolución a un sustrato mediante diferentes técnicas de recubrimiento,

(iii) evaporar el disolvente para obtener una película, y

(iv) polimerizar dicha película usando luz UV para dar dicha película de polímero liquidocristalino dicroico.

10. Sistemas multicapa formados a partir de un apilamiento de capas alternas de LPP (polímero fotopolimerizable linealmente = LPP) y LCP (polímero liquidocristalino = LCP), en los que al menos una de las capas de LCP es una película de polímero liquidocristalino dicroico según la reivindicación 7, y que se cubren opcionalmente por otras capas funcionales, tales como capas de protección frente al oxígeno o la humedad o capas para la protección frente a la radiación ultravioleta.

11. Procedimiento de preparación de una capa de orientación que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según la fórmula I, según una de las reivindicaciones 1-3, mediante

15 (i) preparar una disolución de una mezcla que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable de fórmula I y un material fotoorientable en un disolvente,

(ii) aplicar la disolución sobre un sustrato usando diferentes técnicas de recubrimiento,

(iii) evaporar el disolvente para obtener una película, y

20 (iv) polimerizar dicha película usando luz UV polarizada linealmente para dar dicha capa de orientación que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según la fórmula I.

12. Uso de una mezcla mesógena, polimerizable según la reivindicación 5, para la preparación de dispositivos ópticos o electroópticos incluyendo dispositivos de seguridad.

13. Uso de una película de polímero liquidocristalino dicroico según la reivindicación 7, para la preparación de dispositivos ópticos o electroópticos, incluyendo dispositivos de seguridad.

25 14. Componentes ópticos o electroópticos o dispositivos de seguridad que comprenden una película de polímero liquidocristalino dicroico formada a partir de una mezcla mesógena, polimerizable según la reivindicación 5.

15. Capa de orientación que comprende al menos un colorante azoico dicroico polimerizable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30 16. Capa de orientación según la reivindicación 15, que comprende además poliimida frotada, o poliamida o preferiblemente capas de materiales fotoorientables.

17. Uso de una capa de orientación según las reivindicaciones 15 y 16, para la fabricación de componentes ópticos o electroópticos, tales como filtros ópticos estructurados o no estructurados, polarizadores o elementos de dispositivos de seguridad.