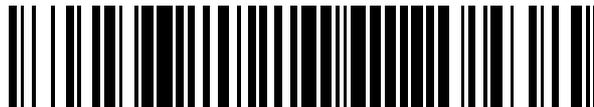


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 777**

51 Int. Cl.:

C09K 19/54 (2006.01)

C09K 19/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2011 PCT/EP2011/071936**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2011 E 11804509 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2649156**

54 Título: **Marcado compuesto a base de precursores de cristales líquidos quirales**

30 Prioridad:

07.12.2010 WO PCT/EP2010/069038
07.12.2010 US 420580 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CALLEGARI, ANDREA y
JAUZEIN, TRISTAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 602 777 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

Marcado compuesto a base de precursores de cristales líquidos quirales

Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al marcado compuesto a base de precursores de cristales líquidos nemáticos quirales (denominados también colestéricos) y en particular, un marcado en el que una resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada en el estado de cristal líquido quiral. La invención también se refiere a un método para proporcionar un sustrato con el marcado compuesto y a un método para cambiar la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada colocada sobre un sustrato.

2. Análisis de los antecedentes

15 La falsificación no es solo un problema nacional o regional, sino que es un problema a nivel mundial que afecta tanto a fabricantes como a consumidores. La falsificación es un problema significativo con artículos como ropa y relojes, pero se hace aún más acuciante cuando afecta a medicinas y fármacos. Cada año miles de personas en todo el mundo fallecen debido a fármacos falsificados. La falsificación también repercute sobre los ingresos públicos ya que afecta a la recaudación de impuestos, p. ej., del tabaco y del alcohol, debido a la existencia de un mercado negro en el que es imposible localizar y rastrear los productos falsificados (de contrabando, desviados de los canales lícitos, etc.) sin timbres fiscales válidos.

20 Se han propuesto muchas soluciones para imposibilitar la falsificación o al menos para hacer que sea muy difícil y/o costosa, por ejemplo, las soluciones RFID y el uso de tintas invisibles.

25 Más recientemente, se ha desarrollado un elemento de seguridad que se utiliza para autenticar un producto genuino tal como un fármaco y para evitar las falsificaciones. Esta tecnología se basa en tinta ópticamente variable. Este principio se basa en la diferencia de color observable de un marcado realizado con tintas ópticamente variables cuando un envoltorio, documento de seguridad, etc. que lleva el marcado se mira desde ángulos diferentes ("color dependiente del ángulo de visualización").

30 Las tintas ópticamente variables proporcionan un reconocimiento de primera línea no solo por parte de una persona sino que también facilitan la lectura con una máquina. Muchas patentes describen este producto de seguridad, su composición y su aplicación. Un ejemplo de los muchos tipos de tintas ópticamente variables es la clase de compuestos denominados cristales líquidos colestéricos. Cuando se ilumina con luz blanca, la estructura de cristal líquido colestérico refleja una luz de cierto color que depende del material en cuestión, y generalmente varía con el ángulo de visualización y la temperatura. El material colestérico propiamente dicho es incoloro y el color observado es el resultado de un efecto de reflexión física en la estructura helicoidal colestérica que la composición de precursor de cristal líquido adopta a una temperatura determinada. Remítase, p. ej., a J.L. Fergason, Molecular Crystals, Vol. 1, págs. 293-307 (1966), cuyo contenido completo se incorpora a la presente por referencia.

35 EP-A-1 381 520 y EP-A-1 681 586, quedando el contenido de ambas incorporado en su totalidad a la presente por referencia, describen un marcado birrefringente y un método para aplicarlo en forma de una capa de cristal líquido con un patrón no uniforme de regiones de espesor diferente. El revestimiento o capa de cristal líquido aplicado puede proporcionar una imagen oculta sobre un sustrato reflejado; esta imagen es invisible cuando se visualiza bajo luz no polarizada pero se vuelve visible bajo luz polarizada o con ayuda de un filtro de polarización.

40 La Patente de EE. UU. N.º 5.678.863, cuyo contenido se incorpora en su totalidad a la presente por referencia, describe una forma para identificar documentos valiosos que incluye una región polimérica o de papel, teniendo dicha región la característica de ser transparente y translúcida. Se aplica un material de cristal líquido a la región para producir un efecto óptico que difiere cuando se visualiza en luz transmitida y reflejada. El material de cristal líquido está en forma de líquido a temperatura ambiente y debe estar contenido en un envase, tal como microcápsulas, para poder utilizarlo en un proceso de impresión tal como huecograbado, estampado por rodillos, estampación con pistola pulverizadora o impresión de inyección de tinta.

45 El estado cristalino líquido ordenado depende de la presencia de un agente dopante quiral. Los cristales líquidos nemáticos sin agente dopante quiral muestran un ordenamiento molecular que se caracteriza por su birrefringencia. Se describen polímeros nemáticos en, p. ej., EP-A-0 216 712, EP-A-0 847 432 y la Patente de EE. UU. N.º 6.589.445, quedando el contenido de todas ellas incorporado en su totalidad a la presente por referencia.

50 Como se mencionó anteriormente, el elemento de seguridad a base de cristal líquido proporciona un reconocimiento de primera línea por parte del consumidor y también de los minoristas y productores de mercancías y artículos. Al igual que para muchos otros elementos de seguridad que se utilizan en el mercado, siempre existe la posibilidad de que los falsificadores intenten reproducir estos elementos de seguridad y, por lo tanto, se consiga engañar a consumidores y minoristas. En vista de los hechos anteriores, se sigue necesitando mejorar la seguridad de materiales poliméricos de

crystal líquido a base de precursores de cristal líquido.

Podría parecer que una forma posible de mejorar el nivel de seguridad de una película polimérica de cristal líquido quiral sería superponer un código en forma de un patrón, marcas distintivas, un código de barras, etc. sobre la película polimérica de cristal líquido. Sin embargo, siempre existe el riesgo de que un falsificador altere el código y lo aplique manualmente sobre la película polimérica de cristal líquido.

Una segunda forma posible de resolver este problema es insertar el código dentro de la película polimérica de cristal líquido. Por ejemplo, la Patente de EE. UU. N.º 6.207.240, cuyo contenido se incorpora en su totalidad a la presente por referencia, describe un revestimiento de efecto de un polímero de cristal líquido colestérico (CLCP, por sus siglas en inglés) con un color de reflexión dependiente del ángulo de visualización que comprende además pigmentos de tipo absorbente que exhiben un color de absorción específico. Un marcado, tal como un símbolo o un texto, se genera en el revestimiento de CLCP mediante irradiación láser. La radiación láser carboniza el material CLCP en el área irradiada. Como resultado de esto, el color del sustrato sobre el cual se aplica el revestimiento de CLCP o el color de los pigmentos absorbentes incorporados en el CLCP se vuelve visible en el área irradiada. Sin embargo, el método requiere láseres muy potentes para carbonizar el material y para hacer los marcados visibles.

Otra posibilidad se describe en US 2006/0257633 A1, cuyo contenido se incorpora a la presente en su totalidad por referencia, la cual no se limita a polímeros de cristal líquido sino que también se aplica a polímeros en general. El método consiste en aplicar una sustancia penetrante a una región predeterminada de la superficie del sustrato polimérico y poner un fluido supercrítico en contacto con la superficie del sustrato polimérico sobre la cual se ha aplicado la sustancia penetrante para hacer que la sustancia penetrante penetre en el sustrato polimérico. El método hace posible modificar selectivamente (en parte) una porción de la superficie del polímero. Sin embargo, para procesos industriales en los que se requiere una velocidad de marcado elevada para un gran número de artículos la implementación del método es compleja y costosa.

Uno de los inconvenientes de los métodos mencionados anteriormente es la imposibilidad de modificar la capa polimérica de cristal líquido quiral de forma selectiva y controlada, y la imposibilidad de crear un marcado o código resistente y fiable que sea difícil o incluso imposible de reproducir y que al mismo tiempo sea compatible con una línea de producción (procesos para fabricar artículos tales como pasaportes, envoltorios, etc.).

En el documento WO 2009/121605 existe constancia del marcado de un artículo, donde dicho marcado comprende un material que es un cristal líquido polimérico que tiene determinadas características ópticas, donde el marcado se produce en un sustrato mediante un proceso de impresión de la información variable. Este documento no describe que se disponga una resina modificada entre el sustrato y el marcado en contacto con el marcado en una o más áreas.

El documento US 2007/0228326 describe una composición de un cristal líquido que comprende un compuesto que es un cristal líquido específico. Este documento no describe el uso de una sal para cambiar la posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por una composición curada, ni el uso de un agente modificador dispuesto en una o más áreas entre un sustrato y una capa de la composición de precursor de cristal líquido quiral.

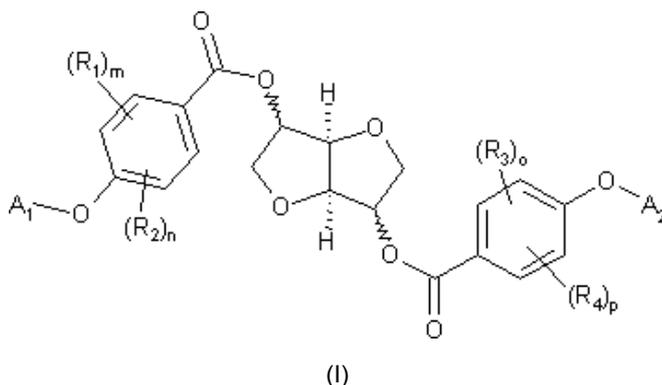
El documento US 2010/0025641 describe un recubrimiento reflexivo selectivo de la región infrarroja que comprende una capa que muestra un color estructural, donde la capa contiene un compuesto que tiene un grupo funcional sensible a la luz o el recubrimiento reflexivo selectivo de la región infrarroja comprende además una capa que contiene un pigmento o tinte que absorbe en el infrarrojo.

El documento US 2003/0122105 describe una composición de un cristal líquido que incluye un compuesto que es un cristal líquido que contiene al menos un grupo polimerizable, dos o más tipos de compuestos quirales fotorreactivos que experimentan isomerización cuando se irradian respectivamente con haces de luz que tienen longitudes de onda mutuamente diferentes y que muestran poderes de torsión mutuamente diferentes después de la isomerización.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un sustrato sobre el cual se coloca un marcado o capa que comprende una composición de precursor de cristal líquido quiral curada (cuando se encuentra en un estado de cristal líquido quiral). La composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos una sal que cambia (normalmente de forma dependiente de la concentración) la posición de una banda de reflexión selectiva ($\lambda_{m\acute{a}x}$) exhibida por la composición curada (en un estado de cristal líquido quiral) en comparación con la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición curada que no contiene dicha sal (pero que por lo demás es idéntica). Además, se coloca una resina modificadora, preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables, entre el sustrato y el marcado o capa, y en contacto con el marcado o capa en una o más de sus áreas. La resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que comprende dicha sal (cuando está en un estado de cristal líquido quiral) sobre el sustrato en dichas áreas. La presente invención también proporciona un marcado o capa que es modificada localmente por una resina modificadora como tal (es decir, sin que haya un sustrato presente). El término "resina modificadora", tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, incluye resinas curadas como las que se exponen a continuación y también incluye resinas acuosas tales como, p. ej., resinas de poliamida (por ejemplo, N.º CAS 175893-71-7, N.º CAS 303013-12-9, N.º CAS 393802-62-5, N.º CAS 122380-38-5, N.º CAS 9003-39-8), resinas alquídicas (p. ej., de tipo poliéster) y poliácridatos.

- En un aspecto, la composición de precursor de cristal líquido quiral puede comprender (i) uno o más compuestos nemáticos A diferentes (p. ej., dos, tres, cuatro, cinco o más, en particular, al menos dos) y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B diferentes (p. ej., dos, tres, cuatro, cinco o más) que son capaces de generar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral al calentarla. Además, tanto los compuestos nemáticos A como los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, todos los compuestos nemáticos A y todos los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un grupo polimerizable. Dicho grupo polimerizable puede, por ejemplo, comprender un grupo que es capaz de participar en una polimerización de radicales libres y, en particular, un enlace carbono-carbono insaturado (preferentemente activado) tal como, p. ej., un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.
- 5
- 10 En otro aspecto del sustrato y el marcado de la presente invención, la composición de precursor de cristal líquido quiral puede comprender al menos un compuesto dopante quiral B de fórmula (I):

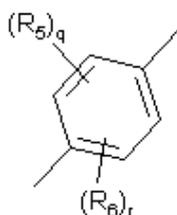


donde:

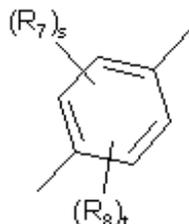
- 15 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 denotan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6 ;
 A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

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

- 20 D_1 denota un grupo de fórmula



D_2 denota un grupo de fórmula



- 25 m, n, o, p, q, r, s y t denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2;
 y denota 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;
 z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1-6.

- En otro aspecto más del sustrato y el marcado de la presente invención, la sal o sales (p. ej., una, dos, tres o más sales diferentes) que cambian la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (independientemente de si el polímero está presente en un sustrato o no) se pueden seleccionar entre sales metálicas y sales de amonio (preferentemente cuaternario). Por ejemplo, la sal puede
- 30

- comprender al menos una sal de un metal, tal como un metal alcalino o alcalinotérreo (p. ej., Li, Na), por ejemplo, una o más de las siguientes: perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, carbonato de sodio, cloruro de sodio y nitrato de sodio; y/o una o más sales de amonio (con sustituyentes orgánicos) tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, una o más de las siguientes: perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.
- 5
- En otro aspecto adicional del sustrato/marcado de la presente invención, al menos uno de los monómeros polimerizables empleados para proporcionar la resina modificadora que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada puede comprender al menos dos enlaces carbono-carbono insaturados, y/o al menos uno de los monómeros polimerizables puede comprender al menos un heteroátomo seleccionado preferentemente entre O, N y S, en particular, O y/o N. Por ejemplo, al menos uno de los monómeros polimerizables empleados para proporcionar la resina modificadora puede comprender uno o más grupos de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$ o $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$ (p. ej., uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más grupos). Los ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéter modificados con aminas), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéster modificados con aminas), acrilatos de poliéster hexafuncionales, acrilatos de poliéster tetrafuncionales, acrilatos de uretano difuncionales aromáticos, acrilatos de uretano difuncionales alifáticos, acrilatos de uretano trifuncionales alifáticos, acrilatos de uretano hexafuncionales alifáticos, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi-bisfenol A, acrilatos de epoxi-bisfenol A modificados, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como, p. ej., acrilatos de epoxi modificados con ácidos grasos), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos fenólicos etoxilados, diacrilatos polietilenglicólicos, diacrilatos neopentilglicólicos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, diacrilatos tripropilenglicólicos, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilpropano, hexaacrilatos dipentaeritritólicos, mezclas de tri- y tetraacrilatos pentaeritritólicos, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, triacrilatos de trimetilpropano etoxilados y diacrilatos tripropilenglicólicos.
- 10
- 15
- 20
- 25 En otro aspecto del sustrato/marcado de la presente invención, la resina modificadora que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (que contiene la sal) puede comprender una resina curada con radiación, por ejemplo, una resina curada con UV. Otro tipo de resina que se puede utilizar en la presente invención son resinas acuosas tales como resinas de poliamida, por ejemplo, N.º CAS 175893-71-7, N.º CAS 303013-12-9, N.º CAS 393802-62-5, N.º CAS 122380-38-5 y N.º CAS 9003-39-8.
- 30
- 35 En otro aspecto, la resina modificadora puede desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que contiene la sal al menos aproximadamente 5 nm y/o puede desplazar la posición hasta longitudes de onda menores, y/o la posición desplazada de la banda de reflexión selectiva puede pertenecer al rango visible. A este respecto, cabe destacar que "desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva", tal como se utiliza en la presente y en las reivindicaciones adjuntas, quiere decir desplazar la $\lambda_{m\acute{a}x}$ medida utilizando un dispositivo espectral analítico que mide la reflectancia de una muestra en el rango infrarrojo-infrarrojo cercano-visible-UV del espectro tal como el dispositivo LabSpec Pro fabricado por Analytical Spectral Devices Inc. de Boulder, Colorado.
- 40
- 45 En otro aspecto más, al menos una de las áreas del sustrato en las que se encuentra la resina modificadora pueden estar en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos, y/o al menos una parte de la composición de precursor de cristal líquido quiral curada puede estar en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.
- 50
- 55 En otro aspecto adicional, el sustrato de la presente invención puede ser o comprender al menos uno de los siguientes: una etiqueta, un envoltorio, un cartucho, un envase o una cápsula que contiene productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, productos alimenticios o una bebida (tal como, p. ej., café, té, leche, chocolate, etc.), un billete, una tarjeta de crédito, un sello, un timbre fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento nacional de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, un papel de aluminio y un artículo comercial. El marcado de acuerdo con la presente invención también se puede crear sobre un sustrato, tal como, p. ej., una película u hoja de tereftalato de polietileno (PET) o una poliolefina tal como polietileno, para transferirlo posteriormente a un sustrato permanente (p. ej., uno de los sustratos expuestos en la frase anterior).
- 60
- La presente invención proporciona además un método para proporcionar un marcado sobre un sustrato. El método comprende aplicar una composición de precursor de cristal líquido quiral curable sobre la superficie de un sustrato en el cual se encuentra, en una o más áreas de su superficie, una resina modificadora preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables. La composición de precursor de cristal líquido quiral curable comprende al menos una sal que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (cuando se encuentra en un estado de cristal líquido quiral) en comparación con la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que no contiene dicha sal.

Además, la resina modificadora es capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que contiene la sal sobre el sustrato en las áreas en las que está presente. La composición de precursor de cristal líquido quiral curable se aplica de forma que la composición cubra al menos una parte de las áreas en las que se encuentra la resina modificadora y también cubra al menos un área de la superficie del sustrato en la que no se encuentra la resina modificadora. El método comprende además calentar la composición de precursor de cristal líquido quiral aplicada para hacer que pase a un estado de cristal líquido quiral; y curar la composición en el estado de cristal líquido quiral (p. ej., con radiación, por ejemplo con radiación UV).

En un aspecto del método de la presente invención, la composición de precursor de cristal líquido quiral se puede calentar hasta una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C para hacer que la composición de precursor de cristal líquido quiral pase a un estado de cristal líquido quiral.

En otro aspecto del método, la composición de precursor de cristal líquido quiral se puede aplicar sobre el sustrato al menos mediante uno de los siguientes: revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento de pantalla, revestimiento de cortina, huecograbado, flexografía, serigrafía, tampografía e impresión de inyección de tinta (por ejemplo, impresión de inyección de tinta continua, impresión de inyección de tinta con goteo por demanda, impresión con válvula de inyección), y/o se puede aplicar en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

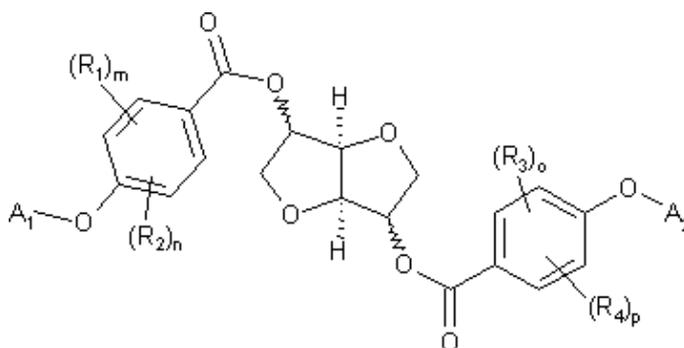
En otro aspecto más, la resina modificadora puede estar presente en la menos una de las áreas en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos, y/o se puede proporcionar sobre el sustrato mediante al menos uno de los siguientes: impresión de inyección de tinta continua, impresión de inyección de tinta con goteo por demanda, impresión con válvula de inyección, revestimiento por pulverización, flexografía, huecograbado, impresión por transferencia, impresión por transferencia en seco, impresión tipográfica, tampografía y serigrafía.

En otro aspecto adicional, el sustrato puede ser o comprender al menos uno de los siguientes: una etiqueta, un envoltorio, un cartucho, un envase o una cápsula que contiene productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, productos alimenticios o una bebida (tal como, p. ej., café, té, leche, chocolate, etc.), un billete, una tarjeta de crédito, un sello, un timbre fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento nacional de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, un papel de aluminio y un artículo comercial.

En otro aspecto, la resina modificadora puede ser capaz de desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (que contiene la sal) sobre el sustrato al menos aproximadamente 5 nm.

En otro aspecto del método de la presente invención, la composición de precursor de cristal líquido quiral puede comprender (i) uno o más compuestos nemáticos A diferentes (p. ej., dos, tres, cuatro, cinco o más, en particular, al menos dos) y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B diferentes (p. ej., dos, tres, cuatro, cinco o más) que son capaces de generar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral al calentarla. Además, tanto los compuestos nemáticos A como los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, todos los compuestos nemáticos A y todos los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un grupo polimerizable. Dicho grupo polimerizable puede, por ejemplo, comprender un grupo que es capaz de participar en una polimerización de radicales libres y, en particular, un enlace carbono-carbono insaturado (preferentemente activado) tal como, p. ej., un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.

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



(I)

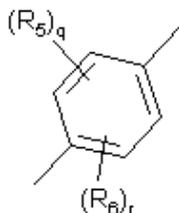
donde:

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

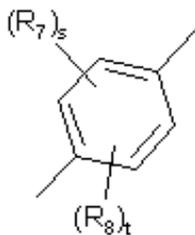
A₁ y A₂ denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- 5 (i) $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
 (ii) $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
 (iii) $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;

D₁ denota un grupo de fórmula



10 D₂ denota un grupo de fórmula



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

y denota 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

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

15 En otro aspecto más del método de la presente invención, la sal o sales (p. ej., una, dos, tres o más sales diferentes) que cambian la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por el precursor de cristal líquido quiral curada (independientemente de si el polímero está presente en un sustrato o no) se pueden seleccionar entre sales metálicas y sales de amonio (preferentemente cuaternario). Por ejemplo, la sal puede comprender al menos una sal de un metal, tal como un metal alcalino o alcalinotérreo (p. ej., Li, Na), por ejemplo, una o más de las siguientes: perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, carbonato de sodio, cloruro de sodio y nitrato de sodio; y/o una o más sales de amonio (con sustituyentes orgánicos) tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, una o más de las siguientes: perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

25 En un aspecto, las sales pueden comprender un metal tal como, p. ej., un metal alcalino y/o un metal alcalinotérreo. Por ejemplo, el metal se puede seleccionar entre uno o más de Li, Na.

En otro aspecto adicional del método de la presente invención, al menos uno de los monómeros polimerizables empleados para proporcionar la resina modificadora que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (que contiene la sal) puede comprender al menos dos enlaces carbono-carbono insaturados, y/o al menos uno de los monómeros polimerizables puede comprender al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N y S, en particular, O y/o N. Por ejemplo, al menos uno los monómeros polimerizables empleados para proporcionar la resina modificadora puede comprender uno o más grupos de fórmula H₂C=CH-C(O)- o H₂C=C(CH₃)-C(O)- (p. ej., uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más grupos). Los ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéter modificados con aminas), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéster modificados con aminas), acrilatos de poliéster hexafuncionales, acrilatos de poliéster tetrafuncionales, acrilatos de uretano difuncionales aromáticos, acrilatos de uretano difuncionales alifáticos, acrilatos de uretano trifuncionales alifáticos, acrilatos de uretano hexafuncionales alifáticos, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi-bisfenol A, acrilatos de epoxi-bisfenol A modificados, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como, p. ej., acrilatos de epoxi modificados con ácidos grasos), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos fenólicos etoxilados, diacrilatos polietilenglicólicos, diacrilatos neopentilglicólicos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiolícos, diacrilatos tripropilenglicólicos, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilolpropano, hexaacrilatos dipentaeritritólicos, mezclas de tri- y tetraacrilatos pentaeritritólicos, diacrilatos hexanodiolícos, triacrilatos de trimetilolpropano etoxilados y diacrilatos tripropilenglicólicos. Otro tipo de resina que se puede utilizar en la presente invención son resinas acuosas

tales como resinas de poliamida, por ejemplo, N.º CAS 175893-71-7, N.º CAS 303013-12-9, N.º CAS 393802-62-5, N.º CAS 122380-38-5 y N.º CAS 9003-39-8.

En otro aspecto del método de la presente invención, la resina modificadora puede comprender una resina curada con radiación, por ejemplo, una resina curada con UV. En otro aspecto del método de la presente invención, la resina modificadora puede comprender una resina acuosa que se puede secar mediante un método convencional tal como calor.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe con más detalle en la descripción detallada que se presenta más adelante haciendo referencia a la pluralidad de dibujos a modo de ejemplos no limitantes de realizaciones ejemplares de la presente invención y donde:

- La Fig. 1 es un diagrama que muestra la posición de la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de una composición de precursor de cristal líquido quirral curada adecuada para utilizar en la presente invención como una función de la concentración del dopante quirral que contiene, en función de la materia seca;
- La Fig. 2 es un diagrama que muestra la posición de la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de una composición de precursor de cristal líquido quirral curada adecuada para utilizar en la presente invención como una función de los milimoles de sal por gramo de materia seca;
- La Fig. 3 muestra una fotografía y el diagrama correspondiente que ilustra el efecto de una primera resina modificadora (curada) sobre la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de una primera composición de precursor de cristal líquido quirral curada que contiene la sal adecuada para utilizar en la presente invención (Ejemplo 1);
- La Fig. 4 muestra una fotografía y el diagrama correspondiente que ilustra el efecto de una segunda resina modificadora en la posición de la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de la primera composición de precursor de cristal líquido quirral curada utilizada en el Ejemplo 1 (Ejemplo 2);
- La Fig. 5 muestra una fotografía y el diagrama correspondiente que ilustra el efecto de la primera resina modificadora utilizada en el Ejemplo 1 en la posición de la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de una segunda composición de precursor de cristal líquido quirral curada que contiene la sal (Ejemplo 3);
- La Fig. 6 muestra una fotografía y el diagrama correspondiente que ilustra el efecto de la segunda resina modificadora utilizada en el ejemplo 2 en la posición de la banda de reflexión selectiva ($\lambda_{\text{máx}}$) de la segunda composición de precursor de cristal líquido quirral curada utilizada en el ejemplo 3 (Ejemplo 4);
- La Fig. 7 muestra un objeto de la presente invención que utiliza una resina modificadora para crear un registro perfecto en comparación con otras tecnologías existentes.

Descripción detallada de la presente invención

Los datos que se muestran en la presente son a modo de ejemplo y únicamente a efectos de análisis ilustrativo de las realizaciones de la presente invención, y se presentan con el fin de proporcionar la que se considera la descripción más útil y de fácil comprensión de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. A este respecto, no se intenta presentar detalles estructurales de la presente invención con más detalle de lo necesario para la comprensión fundamental de la presente invención. En vista de la descripción y los dibujos, los expertos en la técnica se darán cuenta de cómo llevar a la práctica las diferentes formas de la presente invención

El sustrato que se ha de utilizar en la presente invención no está limitado particularmente y puede ser de varios tipos. El sustrato puede, por ejemplo, comprender o consistir en (esencialmente) uno o más de los siguientes: un metal (por ejemplo, en forma de un envase, tal como una lata, una cápsula o un cartucho cerrado, que puede contener varios artículos, tales como, p. ej., productos nutracéuticos, productos farmacéuticos, bebidas o productos alimenticios), una tela, un revestimiento y sus equivalentes, vidrio (por ejemplo, en forma de un envase tal como una botella que puede contener varios artículos tales como, p. ej., productos nutracéuticos, productos farmacéuticos, bebidas o productos alimenticios), cartón (p. ej., en forma de envoltorio), papel y un material polimérico tal como, p. ej., PET o polietileno (p. ej., en forma de un envase o como parte de un documento de seguridad). Cabe destacar que estos materiales utilizados como sustrato se presentan exclusivamente a modo de ejemplo sin restringir el alcance de la invención. En general, cualquier sustrato (que puede que no sea necesariamente plano y puede que sea irregular) cuya superficie no sea soluble o sea únicamente un poco soluble en el o los solventes utilizados en la composición de precursor polimérica de cristal líquido quirral es un sustrato adecuado para los fines de la presente invención.

Convenientemente, el sustrato puede tener una superficie o fondo oscuro o negro sobre el cual la composición de precursor se debe aplicar. Sin pretender ceñirse a ninguna teoría en particular, se cree que, en el caso de un fondo oscuro o negro, la luz transmitida por el material de cristal líquido colestérico es absorbida en gran parte por el fondo, de modo que cualquier retrodispersión residual del fondo no altera la percepción de la reflexión del propio material de cristal líquido colestérico a simple vista. En cambio, en un sustrato con una superficie o fondo claro o blanco, el color de

la reflexión del material del cristal líquido colestérico es menos visible en comparación con un fondo oscuro o negro, debido a la fuerte retrodispersión del fondo. Sin embargo, incluso en el caso de un fondo claro o blanco, un material de cristal líquido colestérico se puede reconocer con ayuda de un filtro de polarización circular ya que refleja selectivamente solamente uno de los dos posibles componentes de la luz polarizada circular de acuerdo con su estructura helicoidal quiral. El sustrato de acuerdo con la presente invención puede comprender además elementos de seguridad adicionales tales como pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, tintes, copos, elementos ópticamente variables, pigmentos magnéticos, etc.

La composición de precursor de cristal líquido quiral que se utiliza para preparar el marcado de acuerdo con la presente invención y que se aplica (p. ej., deposita) sobre al menos una parte de al menos una superficie del sustrato (y sobre al menos una parte de la resina modificadora sobre dicha superficie del sustrato) comprende preferentemente una mezcla de (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos B (es decir, dopantes quirales) (incluido el colesterol) que son capaces de generar un estado colestérico de la composición. El paso de hélice del estado colestérico que se puede obtener depende de la proporción relativa entre compuestos nemáticos y colestéricos. Normalmente, la concentración (total) de los compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quiral que se ha de utilizar en la presente invención será de aproximadamente cuatro a aproximadamente cincuenta veces la concentración (total) de los compuestos colestéricos B. Normalmente, una composición de precursor de cristal líquido quiral con una alta concentración de compuestos colestéricos no es deseable (aunque es posible en muchos casos) ya que los compuestos colestéricos tienden a cristalizar lo cual imposibilita la obtención del estado de cristal líquido deseado con propiedades ópticas específicas.

En la técnica existen compuestos nemáticos A que son adecuados para utilizar en la composición de precursor de cristal líquido quiral; cuando se utilizan solos (es decir, sin compuestos colestéricos), se ordenan unos respecto a otros en un estado caracterizado por su birrefringencia. Por ejemplo, en WO 93/22397, WO 95/22586, EP-B-0 847 432, la Patente de EE. UU. N.º 6,589,445, US 2007/0224341 A1 y JP 2009-300662 A se describen ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que son adecuados para utilizar en la presente invención. El contenido de estos documentos se incorpora en su totalidad por referencia a la presente.

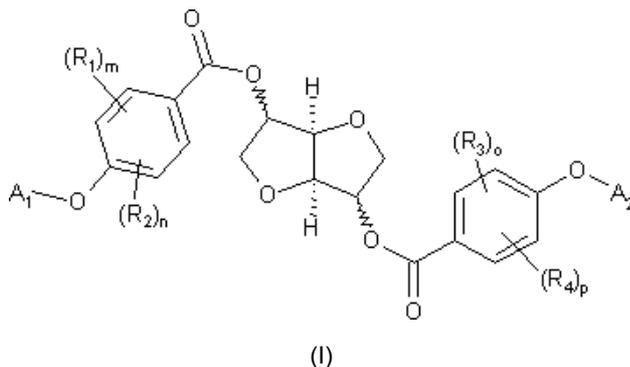
Un clase preferida de compuestos nemáticos que se han de utilizar en la presente invención comprende uno o más grupos polimerizables (p. ej., 1, 2 ó 3), idénticos o diferentes, por molécula. Los ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de participar en una polimerización de radicales libres y, en particular, grupos que comprenden un enlace carbono-carbono doble o triple tales como, p. ej., un resto acrilato, un resto vinilo o un resto acetilénico. Los grupos polimerizables particularmente preferidos son restos acrilato.

Los compuestos nemáticos que se han de utilizar en la presente invención pueden comprender además uno o más grupos aromáticos opcionalmente sustituidos (p. ej., 1, 2, 3, 4, 5 ó 6), preferentemente grupos fenilo. Los ejemplos de sustituyentes opcionales de los grupos aromáticos incluyen los indicados anteriormente en la presente como ejemplos de grupos sustituyentes en los anillos fenilo de los compuestos dopantes quirales de fórmula (I) tales como, p. ej., grupos alquilo y alcoxi.

Los ejemplos de grupos que pueden estar presentes opcionalmente para conectar los grupos polimerizables y los grupos arilo (p. ej., fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen los que se utilizan en la presente como ejemplos de compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) (incluidos los de fórmula (IA) y fórmula (IB) que se indican a continuación). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender uno o más grupos de fórmulas (i) a (iii) que se mencionan anteriormente como valores de A₁ y A₂ en la fórmula (I) (y las fórmulas (IA) y (IB)), normalmente enlazados a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Los ejemplos no limitantes específicos de compuestos nemáticos que son adecuados para utilizar en la presente invención se presentan más adelante en los Ejemplos.

Los compuestos colestéricos B (es decir, dopantes quirales) que se han de utilizar en la presente invención comprenden preferentemente al menos un grupo polimerizable.

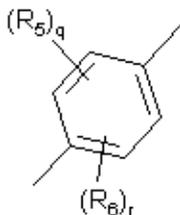
Tal como se indicó anteriormente, los ejemplos adecuados de los compuestos dopantes quirales B incluyen los de fórmula (I):



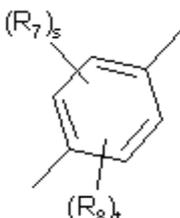
donde:

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ denotan cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
A₁ y A₂ denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- 5 (i) $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
(ii) $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
(iii) $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
D₁ denota un grupo de fórmula



D₂ denota un grupo de fórmula

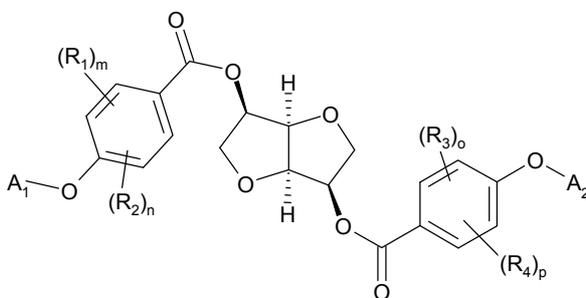


10

m, n, o, p, q, r, s y t denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2;
y denota 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;
z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1-6.

15

En un aspecto, el o los compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados isomanídicos de fórmula (IA):



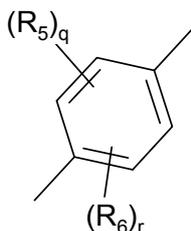
(IA)

donde:

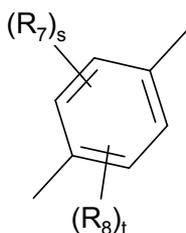
20 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ denotan cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
A₁ y A₂ denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- (i) $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
(ii) $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
(iii) $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
D₁ denota un grupo de fórmula

25



D₂ denota un grupo de fórmula



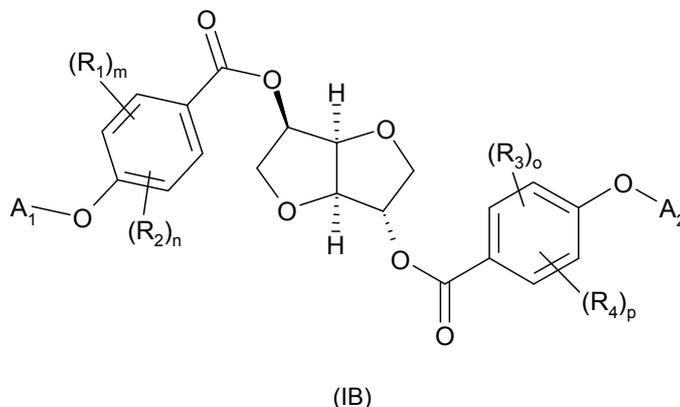
m, n, o, p, q, r, s y t denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2;
 y denota 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;
 z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1-6.

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

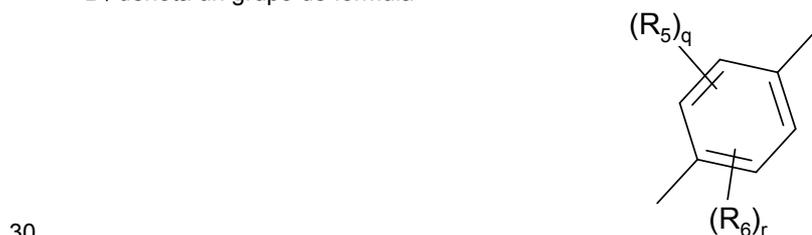
10 En otra realización de los compuestos de fórmula (I) y fórmula (IA), A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 denotan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 ; y m, n, o y p denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2. En otra realización más, A_1 y A_2 en la fórmula (I) y en la fórmula (IA) denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 denotan cada uno independientemente alcoxi C_1-C_6 ; y m, n, o y p denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2.

15 En otra realización de los compuestos de fórmula (IA) (y de fórmula (I)), A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 denotan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 . En una realización alternativa, A_1 y A_2 en la fórmula (IA) (y en la fórmula (I)) denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o un grupo de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 denotan cada uno independientemente alcoxi C_1-C_6 .

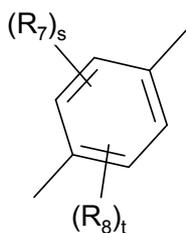
20 En otro aspecto, los compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados isosorbídicos representados por la fórmula (IB):



25 donde:
 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 denotan cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6 ;
 A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula (i) a (iii):
 (i) $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 (ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 (iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 D_1 denota un grupo de fórmula



D_2 denota un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2;
y denota 0, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

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

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

10 En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 denotan cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 ; y m, n, o y p denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2. En otra realización más, A_1 y A_2 en la fórmula (IB) denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 denotan cada uno independientemente alcoxi C_1 - C_6 ; y m, n, o y p denotan cada uno independientemente 0, 1 ó 2.

15 En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A_1 y A_2 denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 denotan cada uno independientemente alquilo C_1 - C_6 . En una realización alternativa, A_1 y A_2 en la fórmula (IB) denotan cada uno independientemente un grupo de fórmula $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ y/o un grupo de fórmula $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 denotan cada uno independientemente alcoxi C_1 - C_6 .

20 En una realización preferida, los grupos alquilo y alcoxi de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 en las fórmulas (I), (IA) y (IB) pueden comprender 3, 4, 6 ó 7 átomos de carbono y, en particular, 4 ó 6 átomos de carbono.

Los ejemplos de grupos alquilo que comprenden 3 ó 4 átomos de carbono incluyen isopropilo y butilo. Los ejemplos de grupos alquilo que comprenden 6 ó 7 átomos de carbono incluyen hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilpentilo y 2,3-dimetilpentilo.

25 Los ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 3 ó 4 átomos de carbono incluyen isopropoxi, but-1-oxi, but-2-oxi y *tert*-butoxi. Los ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 6 ó 7 átomos de carbono incluyen hex-1-oxi, hex-2-oxi, hex-3-oxi, 2-metilpent-1-oxi, 2-metilpent-2-oxi, 2-metilpent-3-oxi, 2-metilpent-4-oxi, 4-metilpent-1-oxi, 3-metilpent-1-oxi, 3-metilpent-2-oxi, 3-metilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-1-oxi, 2,2-dimetilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-4-oxi, 4,4-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-2-oxi, 2,3-dimetilpent-3-oxi, 2,3-dimetilpent-4-oxi y 3,4-dimetilpent-1-oxi.

30 Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) que se han de utilizar en la presente invención se proporcionan más adelante en los Ejemplos.

Los compuestos dopantes quirales B normalmente estarán presentes en una concentración total de aproximadamente un 0.1% a aproximadamente un 30% en peso, p. ej., de aproximadamente un 0.1% a aproximadamente un 25%, o de aproximadamente un 0.1% a aproximadamente un 20% en peso, en función del peso total de la composición. Por ejemplo, en el caso de la impresión de inyección de tinta, los mejores resultados se obtendrán normalmente con concentraciones de un 3% a un 10% en peso, p. ej., de un 5% a un 8% en peso, en función del peso total de la composición polimérica. Los compuestos nemáticos A normalmente estarán presentes en una concentración de aproximadamente un 30% a aproximadamente un 50% en peso, en función del peso total de la composición polimérica.

40 Un componente de la composición de precursor de cristal líquido quiral que se ha de utilizar en la presente invención es una sal y en particular, una sal que es capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (en el estado de cristal líquido quiral) en comparación con la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición curada sin la sal. En lo que respecta a la banda de reflexión selectiva exhibida por un cristal líquido quiral, se puede hacer referencia, por ejemplo, a las explicaciones contenidas en la Patente de EE. UU. N.º 7.742.136 o US 20100025641, cuyo contenido se incorpora expresamente a la presente en su totalidad por referencia.

La medida en que se puede desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada determinada debido a la presencia de una sal depende de varios factores tales como el catión de la sal, el anión de la sal y la concentración de la sal por gramo de extracto seco, entre otros. A este respecto, se puede hacer referencia a los Ejemplos que se presentan más adelante. Normalmente se prefiere que la sal

esté presente en un precursor de cristal líquido quiral determinado en una concentración que desplace la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada al menos aproximadamente 5 nm, p. ej., al menos aproximadamente 10 nm, al menos aproximadamente 20 nm, al menos aproximadamente 30 nm, al menos aproximadamente 40 nm o al menos aproximadamente 50 nm. Las concentraciones (totales) de sal adecuadas suelen estar comprendidas en el rango de aproximadamente un 0.01% a aproximadamente un 10% en peso, p. ej., de aproximadamente un 0.1% a aproximadamente un 5% en peso, en función del contenido de sólidos de la composición de precursor de cristal líquido quiral.

Los ejemplos no limitantes de sales adecuadas incluyen sales que comprenden un catión metálico (metales de los grupos principales, metales de transición, lantánidos y actínidos). Por ejemplo, el metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, p. ej., Li, Na. Otros ejemplos no limitantes de sales adecuadas incluyen sales de amonio cuaternario tales como sales de tetraalquilamonio. Los ejemplos de aniones adecuados incluyen iones "normales" tales como, p. ej., haluros (p. ej., fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), perclorato, nitrato, nitrito, sulfato, sulfonato, sulfito, carbonato, bicarbonato, cianuro, cianato y tiocianato, así como también iones complejos tales como, p. ej., tetrafluoroborato. Por supuesto, también se pueden utilizar mezclas de dos o más sales (p. ej., dos, tres, cuatro o más sales). Si hay presentes dos o más sales, pueden comprender o no el mismo catión y/o el mismo anión.

La resina modificadora que se ha de utilizar en la presente invención no está particularmente limitada, siempre que sea capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sobre el sustrato en cierta medida. A este respecto, se prefiere que la resina sea capaz de desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva al menos aproximadamente 5 nm, p. ej., al menos aproximadamente 10 nm, al menos aproximadamente 20 nm, al menos aproximadamente 30 nm, al menos aproximadamente 40 nm o al menos aproximadamente 50 nm. Esta capacidad depende de varios factores tales como los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quiral, por ejemplo, la o las sales y el o los dopantes quirales comprendidos en esta, y la presencia o ausencia de grupos funcionales en la resina modificadora (y, por lo tanto, sobre la superficie de esta), entre otros.

Los ejemplos de resinas modificadoras que son adecuadas para utilizar en la presente invención incluyen las preparadas a partir de (uno, dos, tres, cuatro o más) monómeros polimerizables que incluyen uno más (p. ej., dos o tres) heteroátomos seleccionados entre, p. ej., O, N o S. A este respecto, cabe destacar que los monómeros polimerizables no se limitan a los que se pueden polimerizar mediante polimerización de radicales libres. Es más, estos monómeros también incluyen, por ejemplo, monómeros que se pueden polimerizar mediante polimerización catiónica y/o aniónica, y/o mediante policondensación. Por lo tanto, los ejemplos no limitantes de resinas que son adecuadas para los fines de la presente invención incluyen resinas orgánicas tales como poliacrilatos, polimetacrilatos, éteres polivinílicos, ésteres polivinílicos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisulfonas, resinas fenólicas, resinas epoxi y formas mezcladas de estas resinas. También son adecuadas las resinas inorgánicas/orgánicas tales como siliconas (p. ej., poliorganosiloxanos). Otro tipo particular de resina que se puede utilizar en la presente invención son resinas acuosas tales como resinas de poliamida (por ejemplo, N.º CAS 175893-71-7, N.º CAS 303013-12-9, N.º CAS 393802-62-5, N.º CAS 122380-38-5 y N.º CAS 9003-39-8).

Los ejemplos no limitantes de resinas modificadoras que se han de utilizar en la presente invención incluyen además las que están preparadas a partir de uno o más monómeros seleccionados entre acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéter modificados con aminas), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como, p. ej., acrilatos de poliéster modificados con aminas), acrilatos de poliéster hexafuncionales, acrilatos de poliéster tetrafuncionales, acrilatos de uretano difuncionales aromáticos, acrilatos de uretano difuncionales alifáticos, acrilatos de uretano trifuncionales alifáticos, acrilatos de uretano hexafuncionales alifáticos, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi-bisfenol A, acrilatos de epoxi-bisfenol A modificados, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como, p. ej., acrilatos de epoxi modificados con ácidos grasos), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos fenólicos etoxilados, diacrilatos polietilenglicólicos, diacrilatos neopentilglicólicos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, diacrilatos tripropilenglicólicos, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilopropano, hexaacrilatos dipentaeritritólicos, mezclas de tri- y tetraacrilatos pentaeritritólicos, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, triacrilatos de trimetilopropano etoxilados y diacrilatos tripropilenglicólicos (opcionalmente combinados con uno o más monómeros que son diferentes de los monómeros anteriores).

Cabe destacar que una resina modificadora que se ha de utilizar en la presente invención no tiene que estar completamente curada (polimerizada) ni seca antes de ponerla en contacto con una composición de precursor de cristal líquido quiral, siempre que sea capaz de soportar los componentes y, en particular, el solvente que puede estar presente (y que normalmente lo estará) en la composición de precursor de cristal líquido quiral (sin curar) (p. ej., que no produzca una disolución significativa de la resina). El curado de una resina modificadora que está curada solo parcialmente se puede completar, por ejemplo, junto con el curado del precursor de cristal líquido quiral (p. ej., con radiación UV).

Otra gran ventaja, en comparación con la técnica anterior (como la que se ilustra, p. ej., en WO 2001/024106, WO 2008/127950, el contenido de ambas se incorpora a la presente en su totalidad por referencia), es la posibilidad de crear un registro perfecto sin utilizar técnicas de enmascaramiento. Registro perfecto se refiere a la posibilidad de disponer,

en muy pocos pasos y/o procedimiento(s), de una única capa de polímero de cristal líquido en la que están presentes dos o más zonas con propiedades de cambio simultáneo a un color diferente y/o posiciones diferentes de la banda de reflexión selectiva, y estas zonas pueden ser perfectamente adyacentes, sin que exista separación ni solapamiento entre ellas, tal como se muestra en la Fig. 7. Esta ventaja radica en el hecho de que la composición de precursor de cristal líquido se aplica en un paso y sus propiedades son modificadas localmente por la resina modificadora. Para obtener un resultado similar sin el presente método, se deberían aplicar y curar dos o más composiciones de precursor de cristal líquido en pasos sucesivos con muchísima precisión para que cubran regiones adyacentes sin que existan separaciones ni solapamientos (tal como se muestra en la Fig. 7). El presente método permite crear de forma sencilla un logo, marcado, código, código de barras, patrón o matriz de datos que contiene diferente información y/o color a la vez. Las posibilidades que ofrece el presente método incluyen utilizar mezclas de resinas modificadoras (p. ej., mezclas de dos, tres, cuatro o más resinas modificadoras), tanto en forma de mezclas físicas curadas de dos o más resinas modificadoras como en forma de dos o más resinas modificadoras diferentes que están presentes (por separado) en lugares diferentes de la superficie del sustrato. Como alternativa o además, también se pueden utilizar dos o más composiciones de precursor de cristal líquido quiral diferentes que difieren, por ejemplo, en la concentración de sal(es) que contienen y/o se diferencian porque contienen sales diferentes. Esto hace que existan un gran número de combinaciones posibles de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas modificadoras que pueden estar presentes sobre la superficie de un único sustrato. Este gran número de combinaciones posibles ofrece la posibilidad de crear un código y/o marcado específico difícil de falsificar, ya que para reproducirlo sería necesario saber la composición exacta de la composición de precursor de cristal líquido quiral, el tipo, la cantidad y la concentración de la sal o sales que esta contiene y la naturaleza de la resina o resinas modificadoras. La incorporación de elementos de seguridad específicos adicionales, tales como, p. ej., elementos de seguridad del infrarrojo cercano, infrarrojo y/o UV (conocidos exclusivamente por el fabricante del marcado), en la composición de precursor de cristal líquido y/o en la resina modificadora dificulta aún más su falsificación. Por consiguiente, la presente invención también contempla y engloba el uso de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas modificadoras que comprenden estos elementos de seguridad específicos adicionales.

Además, en algunos casos puede ser deseable revestir de forma deliberada sustancialmente toda la superficie del sustrato (o al menos su mayor parte) con un primer material de resina (modificadora) con propiedades modificadoras y después aplicar en una o más áreas de la superficie revestida de esta forma una segunda resina modificadora (o incluso dos o más resinas modificadoras en áreas diferentes), donde la primera y la segunda (y la tercera, etc.) resinas difieren en su capacidad para desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (o incluso dos o más composiciones de precursor de cristal líquido quiral curadas diferentes).

También cabe destacar que la presente invención no se limita al rango visible del espectro electromagnético. Por ejemplo, una resina modificadora puede desplazar toda o parte de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada del rango IR al rango visible, o del rango visible al rango UV, o del rango IR al rango UV.

La composición de precursor de cristal líquido quiral se puede aplicar sobre la superficie del sustrato mediante cualquier método adecuado tal como, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento de pantalla, revestimiento de cortina, huecograbado, flexografía, impresión por transferencia, impresión por transferencia en seco, impresión tipográfica, serigrafía, tampografía e impresión de inyección de tinta (por ejemplo, impresión de inyección de tinta continua, impresión de inyección de tinta con goteo por demanda, impresión con válvula de inyección). En una de las realizaciones de la presente invención, la aplicación (p. ej., deposición) de una composición para preparar el marcado o capa y/o de una composición para preparar la resina modificadora se lleva cabo con una técnica de impresión tal como, p. ej., impresión de inyección de tinta (continua, con goteo por demanda, etc.), flexografía, tampografía, huecograbado, serigrafía, etc. Por supuesto, también se pueden emplear otras técnicas de impresión con las que estarán familiarizados los expertos en la técnica de impresión. En una de las realizaciones preferidas de la invención, se emplea impresión flexográfica tanto para aplicar la resina como para aplicar la composición de precursor de cristal líquido quiral. En otra realización preferida de la invención, se emplean técnicas de impresión de inyección de tinta tanto para aplicar la resina modificadora como para aplicar la composición de precursor de cristal líquido quiral. También se contempla que se pueden emplear respectivamente dos técnicas diferentes para aplicar la resina modificadora y la composición de precursor de cristal líquido quiral. Las impresoras de inyección de tinta industriales que se suelen utilizar en aplicaciones de numeración, codificación y marcado en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión son particularmente adecuadas. Las impresoras de inyección de tinta preferidas incluyen impresoras de inyección de tinta continua con una única boquilla (denominadas también impresoras rasterizadoras o con desviación multinivel) e impresoras de inyección de tinta con goteo por demanda, en particular, impresoras con válvula de inyección. El espesor de la composición polimérica de cristal líquido aplicada, después del curado, de acuerdo con las técnicas de aplicación descritas anteriormente, normalmente será de al menos aproximadamente 1 μm , p. ej., al menos aproximadamente 3 μm , o al menos aproximadamente 4 μm , y normalmente no será superior a aproximadamente 20 μm , p. ej., no superior a aproximadamente 15 μm , no superior a aproximadamente 10 μm o no superior a aproximadamente 6 μm . El espesor de la resina modificadora aplicada, después del curado, de acuerdo con las técnicas de aplicación descritas anteriormente, será normalmente de al menos aproximadamente 1 μm , p. ej., al menos aproximadamente 3 μm o al menos aproximadamente 5 μm , pero normalmente no será superior a aproximadamente 10 μm .

En particular, si una composición polimérica que se ha de utilizar en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quiral o una composición para preparar una resina modificadora) se ha de aplicar mediante las técnicas de impresión indicadas anteriormente, la composición normalmente comprenderá un solvente para ajustar su viscosidad a un valor que es adecuado para la técnica de aplicación (impresión) empleada. Los valores de viscosidad típicos para tintas de impresión flexográfica están comprendidos en el rango de aproximadamente 40 segundos a aproximadamente 120 segundos utilizando, p. ej., una copa DIN número 4. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con los solventes adecuados. Los ejemplos no limitantes de estos incluyen solventes orgánicos apróticos y ligeramente polares de baja viscosidad tales como, p. ej., cetona etil metílica (MEK, por sus siglas en inglés), acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo y mezclas de dos o más de estos.

Además, en particular, si una composición polimérica que se ha de utilizar en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quiral o una composición para preparar una resina modificadora) ha de ser aplicada mediante impresión de inyección de tinta (continua), la composición polimérica normalmente también comprenderá al menos un conductor conocido por los expertos en la técnica.

Si una composición de precursor de cristal líquido quiral y/o una composición para preparar una resina modificadora que se ha de utilizar en la presente invención ha de ser curada/polimerizada con radiación UV, la composición también comprenderá al menos un fotoiniciador. Los ejemplos no limitantes de los numerosos fotoiniciadores adecuados incluyen α -hidroxicetonas tales como cetona 1-hidroxiciclohexil fenílica y una mezcla (p. ej., aproximadamente 1:1) de cetona 1-hidroxiciclohexil fenílica y una o más de las siguientes: benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; glioxilatos de fenilo tales como metilbenzoilformiato y una mezcla de éster 2-[2-oxo-2-fenilacetoxietoxi]etílico del ácido oxifenilacético y éster 2-[2-hidroxietoxi]etílico del ácido oxifenilacético; cetales bencil dimetílicos tales como alfa, alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona; α -aminocetonas tales como 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona; óxido de fosfina y derivados del óxido de fosfina tales como óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina; fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil) suministrado por Ciba; y también derivados de tioantona tales como Speedcure ITX (CAS 142770-42-1), Speedcure DETX (CAS 82799-44-8), Speedcure CPTX (CAS 5495-84-1-2 o CAS 83846-86-0) suministrados por Lambson.

Si una composición polimérica que se ha de utilizar en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quiral o una composición para preparar una resina modificadora) se ha de curar mediante un método diferente de la irradiación con luz UV como, p. ej., por medio de partículas hiperenergéticas (p. ej., haces de electrones), rayos X, rayos gamma, etc., obviamente se puede prescindir del fotoiniciador.

También puede ser posible o incluso deseable curar, especialmente la composición para preparar una resina modificadora, térmicamente. En este caso, la composición normalmente contendrá al menos un iniciador de la polimerización térmica tal como, p. ej., un peróxido o un azocompuesto. Los expertos en la técnica estarán familiarizados con otros ejemplos de iniciadores de la polimerización térmica.

Una composición de precursor de cristal líquido quiral y una composición para proporcionar una resina modificadora que se han de utilizar en la presente invención también pueden comprender diversos componentes opcionales diferentes que son adecuados y/o deseables para conseguir una propiedad deseada particular de la composición y, en general, pueden comprender cualesquiera componentes/sustancias que no ejerzan un efecto adverso significativo sobre una propiedad requerida de la composición. Los ejemplos no limitantes de estos componentes opcionales son resinas, compuestos silánicos, promotores de adhesión, sensibilizadores para los fotoiniciadores (si están presentes), etc. Por ejemplo, especialmente una composición de precursor de cristal líquido quiral que se ha de utilizar en la presente invención puede comprender uno o más compuestos silánicos. Los ejemplos no limitantes de compuestos silánicos adecuados incluyen opcionalmente silanos polimerizables tales como los de fórmula $R_1R_2R_3-Si-R_4$, donde R_1 , R_2 y R_3 representan independientemente alcoxi y alcoxi-alcoxi con un total de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, y R_4 representa vinilo, alilo, (alquilo C_{1-10}), (met)acriloxialquilo (C_{1-6}) y glicidioxialquilo (C_{1-6}) tal como, p. ej., viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, octiltrióxidosilano y 3-glicidiloxipropiltrióxidosilano de la familia Dynasylan® suministrados por Evonik.

La concentración de los compuestos silánicos, si están presentes, en la composición de precursor de cristal líquido estará comprendida normalmente entre aproximadamente un 0.5% a aproximadamente un 5% en peso, en función del peso total de la composición.

Para incrementar la seguridad del marcado o capa de acuerdo con la presente invención, una composición para preparar una resina modificadora y/o una composición para preparar un precursor de cristal líquido quiral que se han de utilizar en la presente invención pueden comprender además uno o más pigmentos y/o tintes que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético, y/o uno o más pigmentos y/o tintes que son luminiscentes, y/o uno o más pigmentos magnéticos. Los ejemplos no limitantes de pigmentos y/o tintes adecuados que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético incluyen derivados de ftalocianina. Los ejemplos no limitantes de pigmentos y/o tintes luminiscentes adecuados incluyen derivados de lantánidos. Los ejemplos no limitantes de pigmentos magnéticos adecuados incluyen partículas de óxidos de metales de transición tales como óxidos de hierro y cromo. La presencia de pigmentos y/o tintes incrementará y reforzará la seguridad del marcado frente a la falsificación.

Tras aplicar (p. ej., depositar) la composición de precursor de cristal líquido quiral de acuerdo con la invención sobre el sustrato, la composición polimérica pasa a un estado de cristal líquido quiral con propiedades ópticas específicas. Se sobreentenderá que el término "propiedades ópticas específicas" se refiere a un estado de cristal líquido con un paso de hélice específico que refleja un rango de longitud de onda específico (banda de reflexión selectiva). Con este fin, la composición de precursor de cristal líquido quiral se calienta, el solvente contenido en la composición, si está presente, se evapora y se produce la promoción del estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura utilizada para evaporar el solvente y para fomentar la formación del estado de cristal líquido depende de los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quiral y, en muchos casos, variará en el rango de entre aproximadamente 55 °C y aproximadamente 150 °C, p. ej., entre aproximadamente 55 °C y aproximadamente 100 °C, preferentemente entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 100 °C. Los ejemplos de fuentes de calor adecuadas incluyen una forma de calentamiento convencional, tal como una placa calentadora, un horno, una corriente de aire caliente, y en particular fuentes de radiación tales como, p. ej., una lámpara de IR. El tiempo de calentamiento requerido depende de varios factores tales como, p. ej., los componentes de la composición polimérica, el tipo de dispositivo de calentamiento y la intensidad del calentamiento (rendimiento energético del dispositivo de calentamiento). En muchos casos, un tiempo de calentamiento de aproximadamente 0.1 s, aproximadamente 0.5 s o de aproximadamente 1 s a aproximadamente 30 s, tal como, p. ej., no superior a aproximadamente 20 s, no superior a aproximadamente 10 s o no superior a aproximadamente 5 s, será suficiente.

El marcado de acuerdo con la presente invención se obtiene finalmente curando y/o polimerizando (toda) la composición en el estado de cristal líquido quiral. La fijación o el endurecimiento se llevará a cabo normalmente irradiando con luz UV, que induce la polimerización de los grupos polimerizables que están presentes en la composición polimérica.

Por consiguiente, un proceso completo para preparar un marcado de la presente invención puede comprender los siguientes pasos:

- aplicar una resina modificadora sobre un sustrato;
- curar y/o secar la resina modificadora aplicada al menos parcialmente, por ejemplo, por completo;
- aplicar una composición de precursor de cristal líquido que contiene sal sobre una porción del sustrato sobre el cual se encuentra la resina modificadora;
- calentar la composición de precursor de cristal líquido aplicada para que pase al estado colestérico;
- curar la composición de precursor de cristal líquido calentada (y, opcionalmente, finalizar el curado y/o secado de la resina modificadora) para obtener el marcado de acuerdo con la presente invención.

El marcado de acuerdo con la presente invención se puede incorporar, por ejemplo, en un elemento de seguridad, un elemento de autenticidad, un elemento de identificación o un elemento de localización o rastreo.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención sin restringirla.

Ejemplos

Preparación de una composición de precursor de cristal líquido quiral

Se preparó una composición de precursor de cristal líquido quiral (I) como se indica a continuación, siendo los porcentajes indicados en peso función del peso total de la composición:

Se introdujeron un compuesto dopante quiral B de fórmula (I) mostrada anteriormente (4.75%), un compuesto nemático A1 (14%), un compuesto nemático A2 (14%) y ciclohexanona (66.45%) en un matraz que se calentó posteriormente hasta obtener una solución. Se añadieron 2-metil-1[4-(metil)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, fotoiniciador, al 0.6%) e isopropiltioxantona (fotoiniciador, al 0.2%) a la solución. La mezcla final se agitó hasta que se disolvió completamente para obtener como resultado la composición de precursor de cristal líquido quiral (I).

Preparación de una capa de una composición de precursor de cristal líquido quiral curada

La composición anterior (I) se aplicó como revestimiento a un sustrato (película de PET transparente, con un espesor de 125 µm) y la capa resultante se calentó hasta aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 30 segundos para evaporar el solvente y para generar una fase de cristal líquido colestérica, es decir, un estado que presenta una banda de reflexión específica cuya posición depende de la concentración del compuesto dopante quiral B en la composición. Posteriormente, la composición se curó mediante irradiación con una lámpara UV (lámpara de mercurio de baja presión con una irradiación UV de 10 mW/cm²) durante aproximadamente 1 segundo para congelar la fase de cristal líquido colestérica mediante la copolimerización de los grupos polimerizables de los compuestos A1, A2 y B. Después del curado, la composición estaba sustancialmente exenta de solvente (únicamente estaban presentes cantidades traza de ciclohexanona) y comprendía los componentes anteriores (en forma polimerizada) en los siguientes porcentajes en peso, en función del peso total de la composición:

41.725% de compuesto A1 (precursor nemático)
 41.725% de compuesto A2 (precursor nemático)
 14.16% de compuesto B (dopante quiral)
 2.39% de fotoiniciador

5 La concentración de compuesto dopante quiral B en el precursor de cristal líquido colestérico permite controlar la posición de la banda de reflexión selectiva y, como resultado de esto, el color de la capa de precursor de cristal líquido quiral curada. Esto está ilustrado por la Fig. 1 que es una representación gráfica de la longitud de onda de la reflexión normal máxima como una función de la concentración de compuesto dopante quiral B en la composición seca. Con un
 10 14.16% de compuesto dopante quiral B, la longitud de onda de la reflexión normal máxima de la composición es de aproximadamente 510 nm, que genera un color azul verdoso de la capa correspondiente. Tal como se muestra en la Fig. 1, incrementar (reducir) la concentración de compuesto dopante quiral B en la composición produce una disminución (aumento) de la longitud de onda de la reflexión normal máxima.

Adición de sal a la composición de precursor de cristal líquido quiral

15 Se añadieron dos sales diferentes, es decir, LiClO₄ y LiBr, a la composición de precursor de cristal líquido quiral anterior (I). La Fig. 2 ilustra el efecto de la proporción de los moles de sal respecto a los moles de compuesto dopante quiral B sobre la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición curada. Tal como se puede ver en la Fig. 2, LiClO₄ y LiBr ejercen un efecto relativamente fuerte sobre la posición de la banda de reflexión selectiva.

Preparación de combinaciones curadas de precursor de cristal líquido quiral/resina modificadora

(1) Preparación de composiciones que contienen sal

20 La composición anterior (I) se modificó añadiéndole dos sales diferentes, es decir, LiClO₄ y LiBr, en los siguientes porcentajes en peso (en función del peso total del solvente que contiene la composición, estando el porcentaje de solvente que se muestra anteriormente reducido según corresponda por el porcentaje de sal añadida):

Composición (Ia): 0.66% de LiClO₄

Composición (Ib): 0.55% de LiBr

25 Los porcentajes anteriores reflejan los diferentes pesos moleculares de las sales y dan como resultado aproximadamente el mismo porcentaje molar de cada sal en las composiciones (Ia) y (Ib).

Además, se prepararon las siguientes composiciones para preparar una resina modificadora (en % en peso, en función del peso total de la composición):

Composición (IIa):

30 65% de cetona etil metílica - solvente
 33% de Ebecryl 83 - monómero UV curable, CYTEC
 1% de Irgacure 907 - fotoiniciador, CIBA
 0.5% de isopropiltioxantona - fotoiniciador
 0.5% de Irgacure 500 - fotoiniciador, CIBA

35 (Ebecryl 83 es un acrilato multifuncional modificado con amina de baja viscosidad)

Composición (IIb):

40 65% de cetona etil metílica - solvente
 33% de Ebecryl 1608 - monómero UV curable, CYTEC
 1% de Irgacure 907 - fotoiniciador, CIBA
 0.5% de isopropiltioxantona - fotoiniciador
 0.5% de Irgacure 500 - fotoiniciador, CIBA

(Ebecryl 1608 es un diacrilato de epoxi-bisfenol A purificado diluido con triacrilato de glicerol propoxilado)

(2) Procedimiento general para preparar un marcado:

45 Utilizando un micropipeta, se deposita una gota de 2 µL de la composición (IIa) o (IIb) en una cara del sustrato (película de PET transparente, con un espesor de 125 µm). El sustrato se coloca sobre una placa calentadora (80 °C) para evaporar rápidamente el solvente que está presente en la composición de la resina UV.

50 Después de calentar durante aproximadamente 30 segundos, el solvente se evapora y la resina depositada se cura utilizando una lámpara UV (lámpara de mercurio de baja presión con una irradiación UV de 10 mW/cm²) durante aproximadamente 1 segundo. A continuación, se aplica como revestimiento localmente sobre una cara del sustrato una resina UV curada en una región circular con un diámetro de aproximadamente 5 a 10 mm dependiendo de la viscosidad de la composición de la resina UV.

Sobre la cara del sustrato sobre la cual está colocada la resina UV, se aplica una capa con un espesor de aproximadamente 10 μm de una de las composiciones de precursor de cristal líquido expuestas anteriormente (Composición (Ia) o (Ib)) sobre toda la superficie del sustrato utilizando un sistema de revestimiento manual.

5 Posteriormente, la muestra revestida se coloca rápidamente sobre la placa calentadora (80 $^{\circ}\text{C}$) para evaporar el solvente y generar la fase de cristal líquido colestérica.

Después de calentar durante aproximadamente 30 segundos, el solvente se evapora y la composición de precursor de cristal líquido se cura utilizando una lámpara UV (lámpara de mercurio de baja presión con una irradiación UV de 10 mW/cm^2) durante aproximadamente 1 segundo. El espesor de la capa polimérica de cristal líquido colestérico curada de esta forma es de aproximadamente 3.3 μm .

10 Se emplearon las siguientes combinaciones de composiciones:
Ejemplo 1: Composición (Ia)/Composición (IIa) – remítase a la Fig. 3
Ejemplo 2: Composición (Ia)/Composición (IIb) – remítase a la Fig. 4
Ejemplo 3: Composición (Ib)/Composición (IIa) – remítase a la Fig. 5
Ejemplo 4: Composición (Ib)/Composición (IIb) – remítase a la Fig. 6

15 En las Figuras 3 a 6, la fotografía de la parte superior ilustra la muestra de película de PET real con el área aproximadamente circular sobre la cual se depositó la resina modificadora preparada a partir de la composición (IIa) o la composición (IIb) (en la parte posterior de la muestra hay papel negro que ofrece un fondo oscuro y una mejor visualización de las diferencias de color). El diagrama de debajo de la foto muestra la reflexión relativa como una función de la longitud de onda tanto de la región con la resina modificadora depositada preparada a partir de la
20 composición (IIa) o la composición (IIb) (cubierta por un precursor de cristal líquido quiral curado preparado a partir de la composición (Ia) o la composición (Ib)) como la región en la que solo está presente el precursor de cristal líquido quiral curado. La Fig. 7 es un diagrama correspondiente a los diagramas de las Figuras 3 a 6 (sin fotografía).

Tal como se puede observar en la Fig. 3 (Ejemplo 1), la posición de la banda de reflexión selectiva en la región 2
25 corresponde a la posición de la banda de reflexión selectiva que se podía prever basándose en el diagrama de la Fig. 2 (curva de LiClO_4), es decir, aproximadamente 660 nm. Sin embargo, en la región 1 la resina modificadora subyacente preparada a partir de la composición (IIa) desplaza significativamente la posición de la banda de reflexión selectiva al rango de longitud de onda más cortas (506 nm), que es aproximadamente el mismo que la posición de la banda de reflexión selectiva de la capa preparada a partir de la composición (Ia) sin añadir sal (remítase a la Fig. 1 para una concentración de dopante quiral de un 14.16% en peso). Por consiguiente, en este caso la resina modificadora
30 subyacente (preparada a partir de la composición (IIa)) prácticamente cancela el efecto de la presencia de LiClO_4 sobre la posición de la banda de reflexión selectiva (color) de la capa de precursor de cristal líquido quiral curada.

Tal como se puede observar en la Fig. 4 (Ejemplo 2), en comparación con la Fig. 3 la resina modificadora preparada a partir de la composición (IIa) es más eficaz que la resina modificadora preparada a partir de la composición (IIb) en términos de sus propiedades modificadoras, aunque esta última sigue provocando un desplazamiento considerable de
35 la posición de la banda de reflexión selectiva de la capa de precursor de cristal líquido quiral curada (hasta aproximadamente 580 nm).

En lo que respecta a los Ejemplos 3 y 4, en el caso de la presencia de LiBr la resina modificadora subyacente preparada a partir de la composición (IIa) es eficaz en términos de sus propiedades modificadoras y es más eficaz en el caso de la presencia de LiClO_4 , pero el primer caso sigue ofreciendo un desplazamiento significativo a longitudes de onda más cortas (Fig. 5). Esencialmente lo mismo ocurre con la resina preparada a partir de la composición (IIb), remítase a la Fig.
40 6.

Los ejemplos anteriores demuestran que la adición de sal a una composición de precursor de cristal líquido quiral se puede utilizar para desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva del polímero curado correspondiente de una forma controlable, y que tanto el tipo de sal como su concentración pueden afectar al efecto de desplazamiento de una sal (además del cambio de la concentración del dopante quiral). Los ejemplos anteriores también muestran que el efecto de desplazamiento de la sal se puede invertir total o parcialmente (de una forma controlable) poniendo en contacto la composición de precursor de cristal líquido quiral con una resina curada (acrilato) antes de curar el precursor de cristal líquido.
45

Los siguientes compuestos se pueden emplear, por ejemplo, en los ejemplos anteriores como compuesto dopante quiral B de fórmula (I):

50 bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoato) de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;
4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-6-(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3-ilo;
bis(4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)benzoato) de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;
55 bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)benzoato) de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;
bis(4-(acrililoiloxi)-2-metilbenzoato) de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;
bis(4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato) de (3*R*,3*aR*,6*S*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;
bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)benzoato) de (3*R*,3*aR*,6*R*,6*aR*)-hexahidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diilo;

- 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil}oxi}benzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil}oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil}oxi}-2,5-dimetilbenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil}oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil}oxi}-2-metilbenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil}oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metoxi-5-metilbenzoil}oxi}-2-metilbenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-5-metoxi-2-metilbenzoil}oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)benzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil}oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)benzoil}oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil}oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)benzoil}oxi}-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-5-etoxi-2-metilbenzoil}oxi}benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil}oxi}benzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metilbenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metilbenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil}oxi}-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil}oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil}oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol y
 2,5-bis-O-(4-{{4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil}oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol.
 Como compuesto nemático A1 en los ejemplos anteriores, se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos: éster del ácido benzoico y 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenileno);
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato de 4-{{4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoil}oxi}-2-metoxifenilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato de 4-{{4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoil}oxi}-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-{{4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoil}oxi}-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo y
 4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-{{4-({[4-(acriloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoil}oxi}-2-metoxifenilo.
 Como compuesto nemático A2 en los ejemplos anteriores, se pueden emplear, por ejemplo, los siguientes compuestos:
 bis(4-(4-(acriloiloxi)butoxi)benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoil}oxi)-2-metoxifenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-3-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({4-[4-(acriloiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-2-(propan-2-iloxi)fenilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acriloiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;

ES 2 602 777 T3

bis{4-[4-(acrililoixi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloixi)benceno-1,4-diilo y
bis{4-[4-(acrililoixi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-(propan-2-iloixi)benceno-1,4-diilo.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato sobre el cual se encuentra un marcado o capa que comprende una composición de precursor de cristal líquido quiral curada, donde la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos una sal que cambia la posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por la composición curada en comparación con una posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por una composición curada que no contiene dicha sal y donde una resina modificadora preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables se dispone entre el sustrato y el marcado o capa y está en contacto con el marcado o capa en una o más de sus áreas, cambiando la resina modificadora una posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que comprende dicha sal sobre el sustrato en dichas áreas.
2. El sustrato de la reivindicación 1, donde la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de generar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral.
3. El sustrato de la reivindicación 2, donde la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos dos compuestos A.
4. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3, donde los compuestos nemáticos A así como también los compuestos dopantes quirales B comprenden al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable.
5. El sustrato de la reivindicación 4, donde el grupo polimerizable comprende un enlace carbono-carbono insaturado.
6. El sustrato de la reivindicación 5, donde el grupo polimerizable comprende un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.
7. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde todos los compuestos nemáticos A y todos los compuestos dopantes quirales B comprenden al menos un grupo polimerizable.
8. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la al menos una sal se selecciona entre sales metálicas y sales de amonio.
9. El sustrato de la reivindicación 8, donde la sal comprende al menos una de los siguientes: perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, carbonato de sodio, cloruro de sodio y nitrato de sodio.
10. El sustrato de la reivindicación 8, donde la sal comprende una sal metálica.
11. El sustrato de la reivindicación 10, donde el metal se selecciona entre metales alcalinos y alcalinotérreos.
12. El sustrato de la reivindicación 11, donde el metal se selecciona entre Li y Na.
13. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde al menos uno de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina modificadora comprende al menos dos enlaces carbono-carbono insaturados.
14. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde al menos uno de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina modificadora comprende al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N y S.
15. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde al menos uno de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina modificadora comprende al menos un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$ o $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$.
16. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde al menos uno de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina modificadora se selecciona entre acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados, acrilatos de poliéster hexafuncionales, acrilatos de poliéster tetrafuncionales, acrilatos de uretano difuncionales aromáticos, acrilatos de uretano difuncionales alifáticos, acrilatos de uretano trifuncionales alifáticos, acrilatos de uretano hexafuncionales alifáticos, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi-bisfenol A, acrilatos de epoxi-bisfenol A modificados, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados, oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos fenólicos etoxilados, diacrilatos polietilenglicólicos, diacrilatos neopentilglicólicos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, diacrilatos tripropilenglicólicos, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilopropano, hexaacrilatos dipentaeritritólicos, mezclas de tri- y tetraacrilatos pentaeritritólicos, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, triacrilatos de trimetilopropano etoxilados y diacrilatos tripropilenglicólicos.
17. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde la resina modificadora comprende una resina curada con radiación.
18. El sustrato de la reivindicación 17, donde la resina modificadora curada con radiación comprende una resina curada con UV.

19. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la resina modificadora comprende una resina acuosa seca.

5 20. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, donde la resina modificadora desplaza una posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada que comprende dicha sal al menos 5 nm.

21. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, donde la resina modificadora desplaza una posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada que comprende dicha sal a longitudes de onda más cortas.

10 22. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde al menos una parte de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada que ha sido desplazada por la resina modificadora está en el rango visible.

15 23. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde al menos una de las áreas en las que se encuentra la resina modificadora está en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

20 24. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde al menos una parte de la composición de precursor de cristal líquido quirral curada está en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

25 25. El sustrato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, donde el sustrato es o comprende al menos uno de los siguientes: una etiqueta, un envoltorio, un cartucho, un envase o una cápsula que contiene productos alimenticios, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos o bebidas, un billete, una tarjeta de crédito, un sello, un timbre fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento nacional de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, un papel de aluminio y un artículo comercial.

26. Un método para proporcionar un marcado sobre un sustrato, donde el método comprende:

- 30 a) aplicar una composición de precursor de cristal líquido quirral curable sobre la superficie de un sustrato en el que se encuentra, en una o más áreas de su superficie, una resina modificadora preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables, de modo que la composición cubra al menos una parte de las áreas en las que se encuentra la resina modificadora y también cubra al menos un área de la superficie en la que no hay resina modificadora, comprendiendo la composición de precursor de cristal líquido quirral al menos una sal que cambia una posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por una composición curada en comparación con una posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por una composición curada que no contiene dicha sal;
- 35 b) calentar la composición aplicada para hacer que pase a un estado de cristal líquido quirral; y
- c) curar la composición en el estado de cristal líquido quirral;

40 y donde la resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada que comprende la sal sobre el sustrato en las áreas en las que está presente.

27. El método de la reivindicación 26, donde b) comprende calentar la composición hasta una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C.

45 28. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 y 27, donde la composición se aplica mediante al menos uno de los siguientes: revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento de pantalla, revestimiento de cortina, huecograbado, flexografía, serigrafía, tampografía, impresión de inyección de tinta continua, impresión de inyección de tinta con goteo por demanda e impresión con válvula de inyección.

50 29. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 28, donde la composición se aplica en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

30. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 29, donde la resina modificadora está presente en al menos una de las áreas en forma de al menos uno de los siguientes: una imagen, una foto, un logo, marcas distintivas y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de los siguientes: un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional

y una matriz de datos.

- 5 31. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, donde el sustrato es o comprende al menos uno de los siguientes: una etiqueta, un envoltorio, un cartucho, un envase o una cápsula que contiene productos alimenticios, bebidas, productos nutracéuticos o productos farmacéuticos, un billete, una tarjeta de crédito, un sello, un timbre fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento nacional de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectora, un papel de aluminio y un artículo comercial.
- 10 32. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 31, donde la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de generar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral.
33. El método de la reivindicación 32, donde la composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos dos compuestos A.
34. El método de cualquiera de las reivindicaciones 32 y 33, donde los compuestos nemáticos A así como también los compuestos dopantes quirales B comprenden al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable.
- 15 35. El método de la reivindicación 34, donde el grupo polimerizable comprende un enlace carbono-carbono insaturado.
36. El método de la reivindicación 35, donde el grupo polimerizable comprende un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.
37. El método de cualquiera de las reivindicaciones 32 a 36, donde todos los compuestos nemáticos A y todos los compuestos dopantes quirales B comprenden al menos un grupo polimerizable.
- 20 38. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 37, donde la sal se selecciona entre sales metálicas y sales de amonio.
39. El método de la reivindicación 38, donde la sal comprende al menos una de los siguientes: perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, carbonato de sodio, cloruro de sodio y nitrato de sodio.
- 25 40. El método de la reivindicación 38, donde la sal comprende una sal metálica.
41. El método de la reivindicación 40, donde el metal se selecciona entre metales alcalino y alcalinotérreos.
42. El método de la reivindicación 41, donde el metal se selecciona entre Li y Na.
43. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 42, donde la resina modificadora se prepara a partir de uno o más monómeros polimerizables.
- 30 44. El método de la reivindicación 43, donde al menos uno de los monómeros polimerizables comprende al menos dos enlaces carbono-carbono insaturados.
45. El método de cualquiera de las reivindicaciones 43 y 44, donde al menos uno de los monómeros polimerizables comprende al menos un heteroátomo seleccionado entre O, N y S.
- 35 46. El método de cualquiera de las reivindicaciones 43 a 45, donde al menos uno de los monómeros polimerizables comprende al menos un grupo de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$ o $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$.
- 40 47. El método de cualquiera de las reivindicaciones 43 a 46, donde al menos uno de los monómeros polimerizables se selecciona entre acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados, acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados, acrilatos de poliéster hexafuncionales, acrilatos de poliéster tetrafuncionales, acrilatos de uretano difuncionales aromáticos, acrilatos de uretano difuncionales alifáticos, acrilatos de uretano trifuncionales alifáticos, acrilatos de uretano hexafuncionales alifáticos, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi-bisfenol A, acrilatos de epoxi-bisfenol A modificados, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados, oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos fenólicos etoxilados, diacrilatos polietilenglicólicos, diacrilatos neopentilglicólicos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, diacrilatos tripropilenglicólicos, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilpropano, hexaacrilatos dipentaeritritólicos, mezclas de tri- y tetraacrilatos pentaeritritólicos, diacrilatos dipropilenglicólicos, diacrilatos hexanodiólicos, triacrilatos de trimetilpropano etoxilados y diacrilatos tripropilenglicólicos.
- 45 48. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 47, donde la resina modificadora comprende una resina curada con radiación.
- 50 49. El método de la reivindicación 48, donde la resina modificadora curada con radiación comprende una resina curada con UV.

50. El método de cualquiera de las reivindicaciones 26 a 47, donde la resina modificadora comprende una resina acuosa seca.

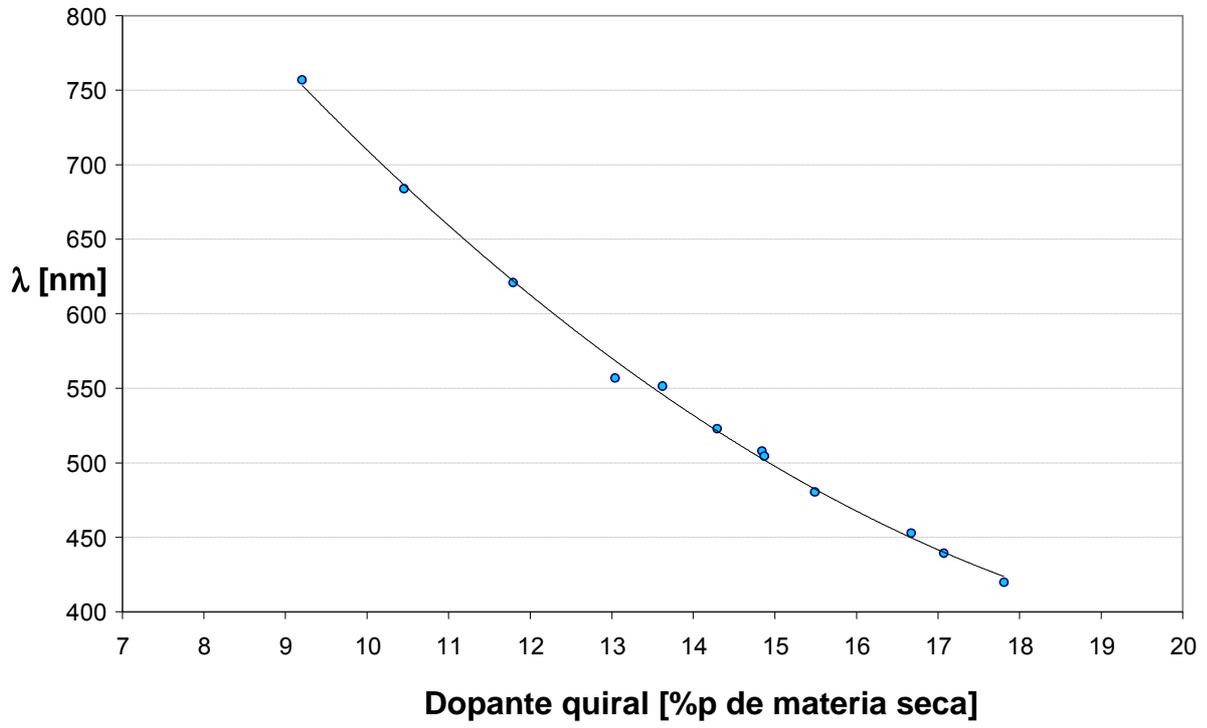


Fig. 1

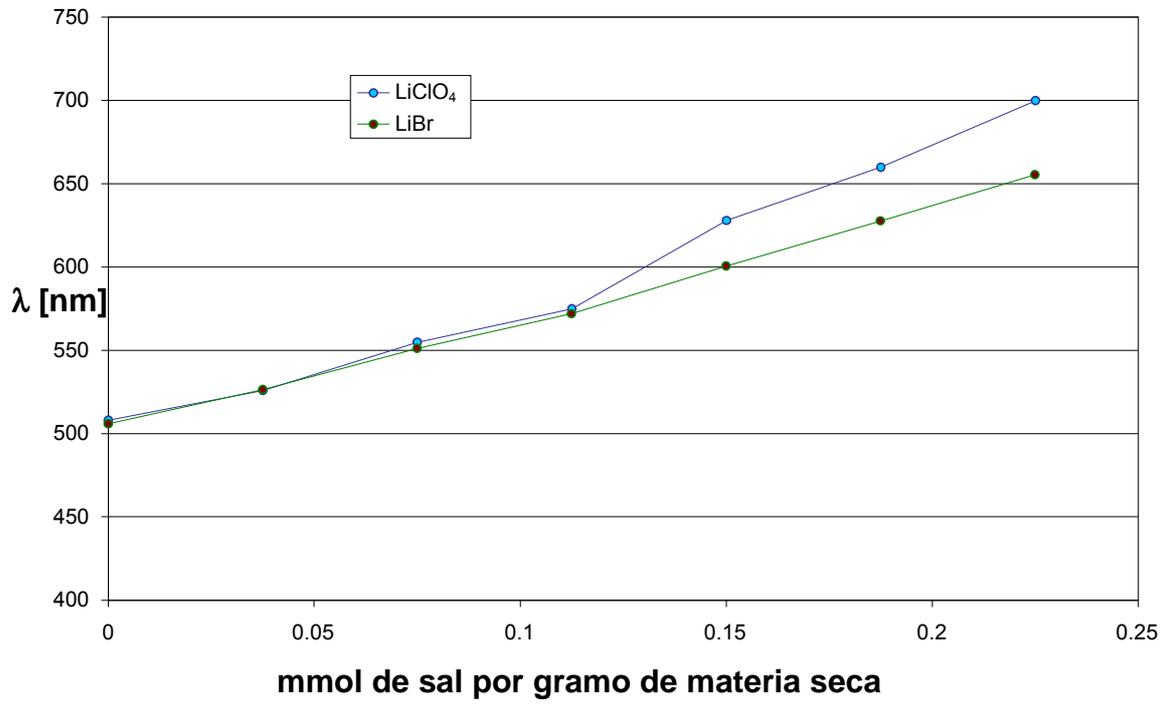


Fig. 2

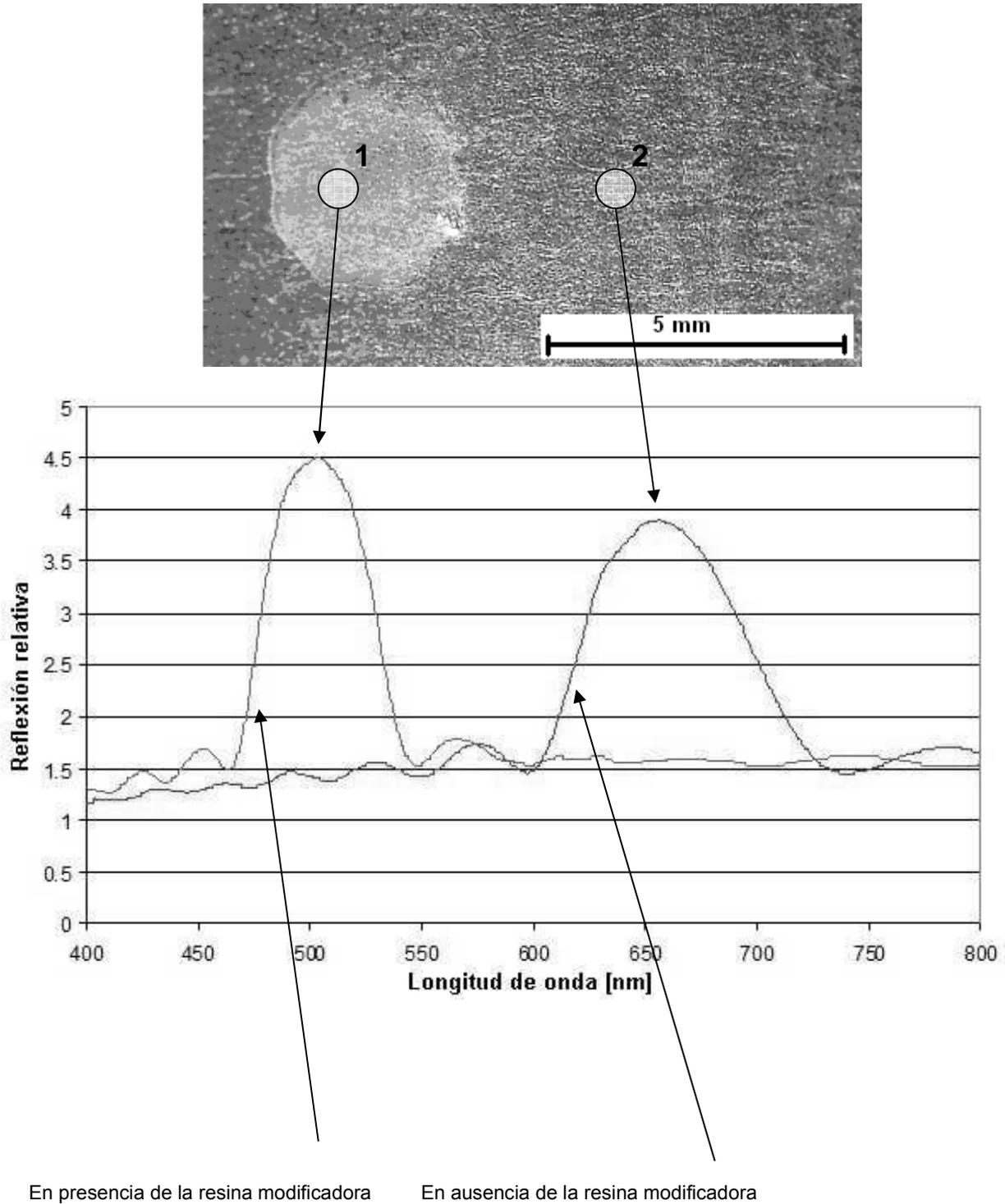


Fig. 3

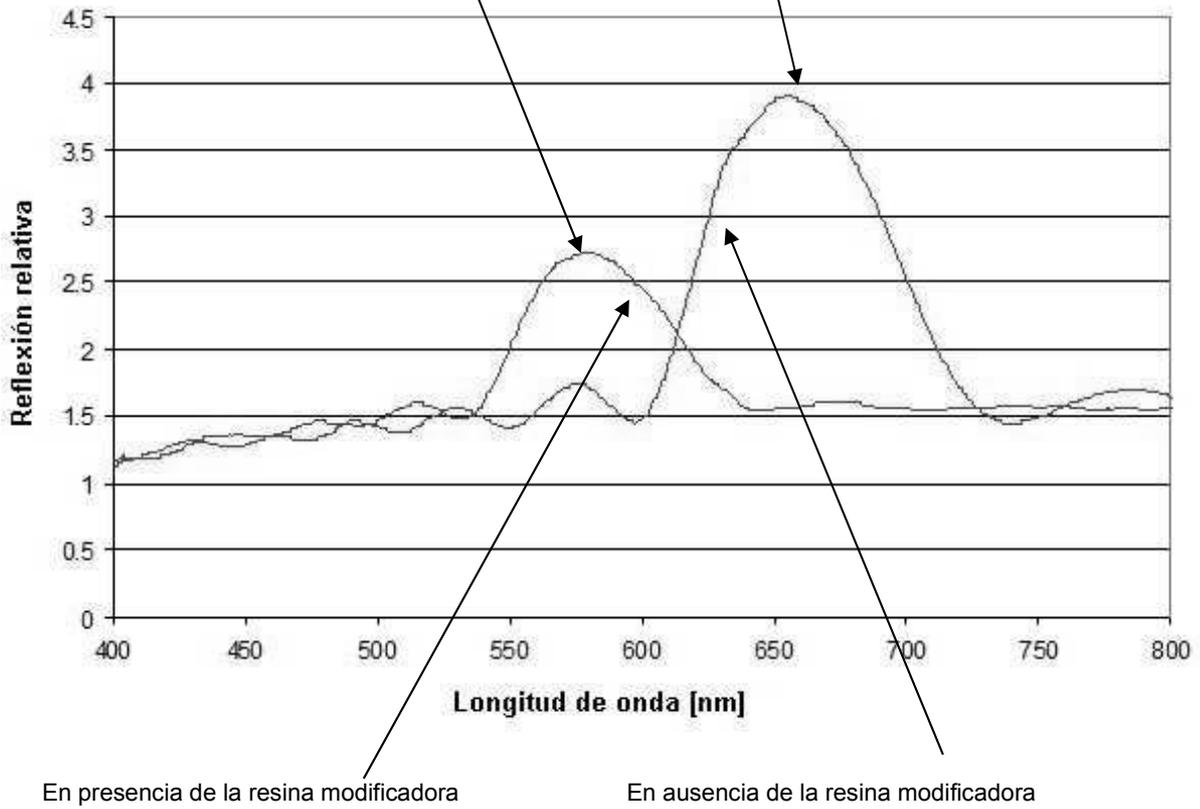
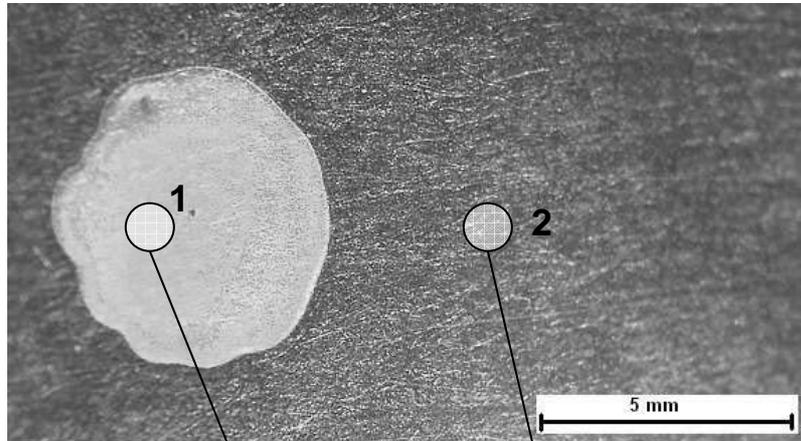
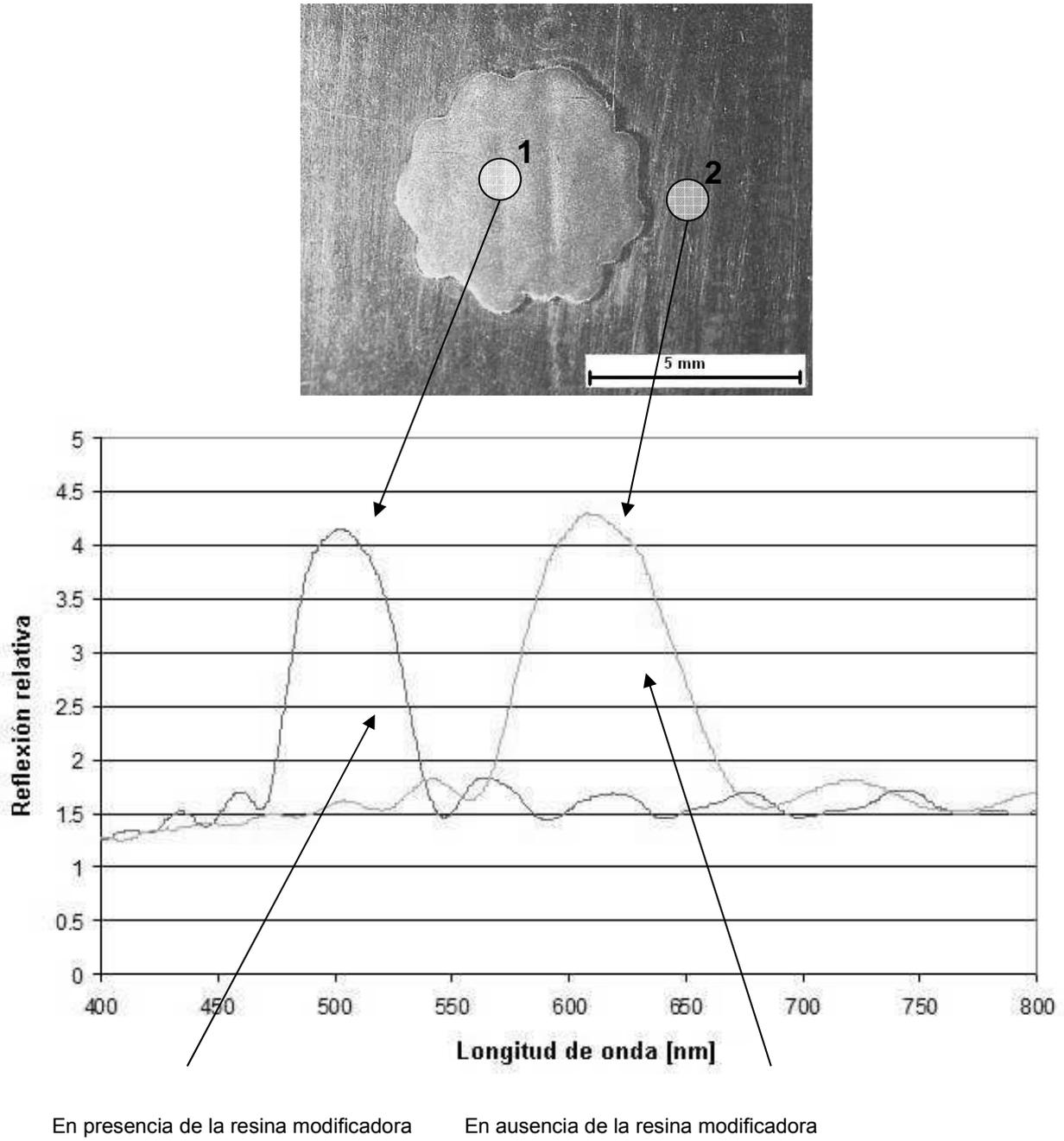


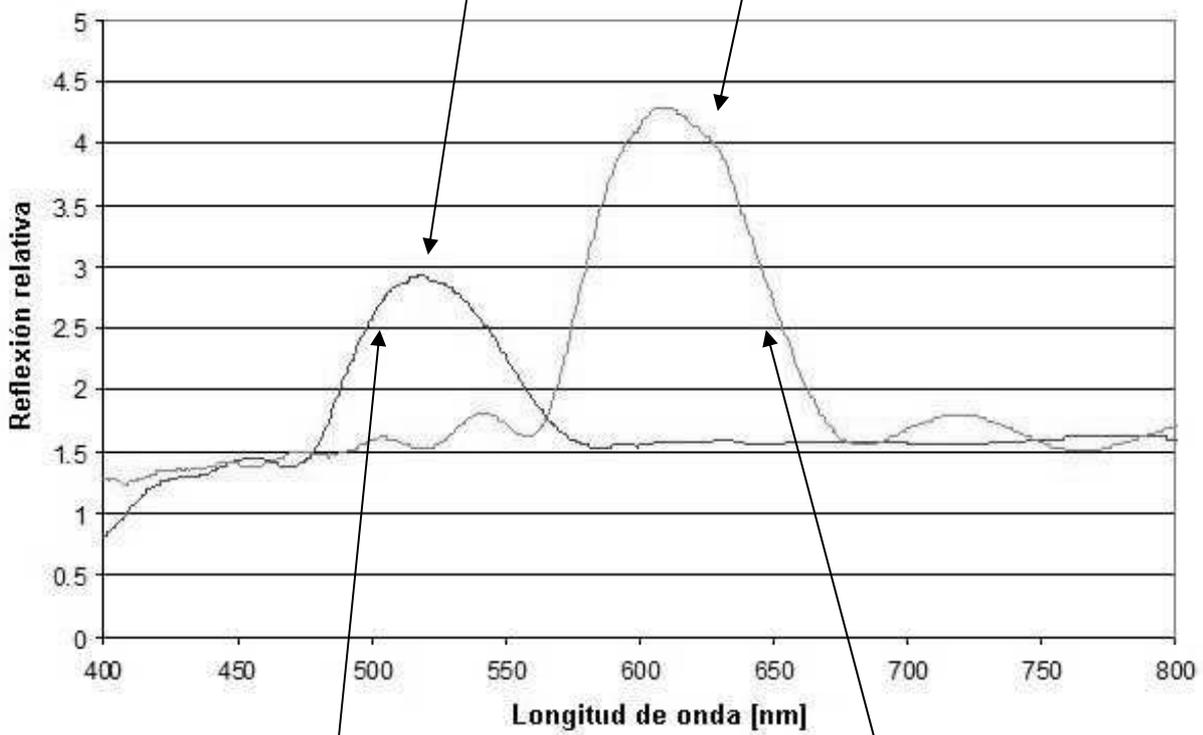
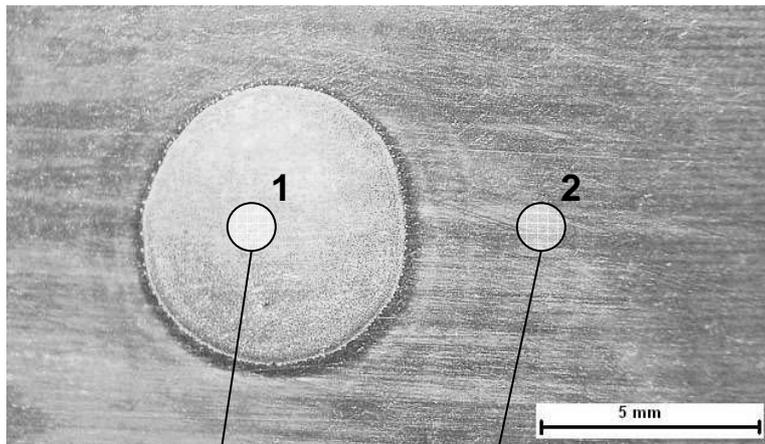
Fig. 4



En presencia de la resina modificadora

En ausencia de la resina modificadora

Fig. 5



En presencia de la resina modificadora

En ausencia de la resina modificadora

Fig. 6

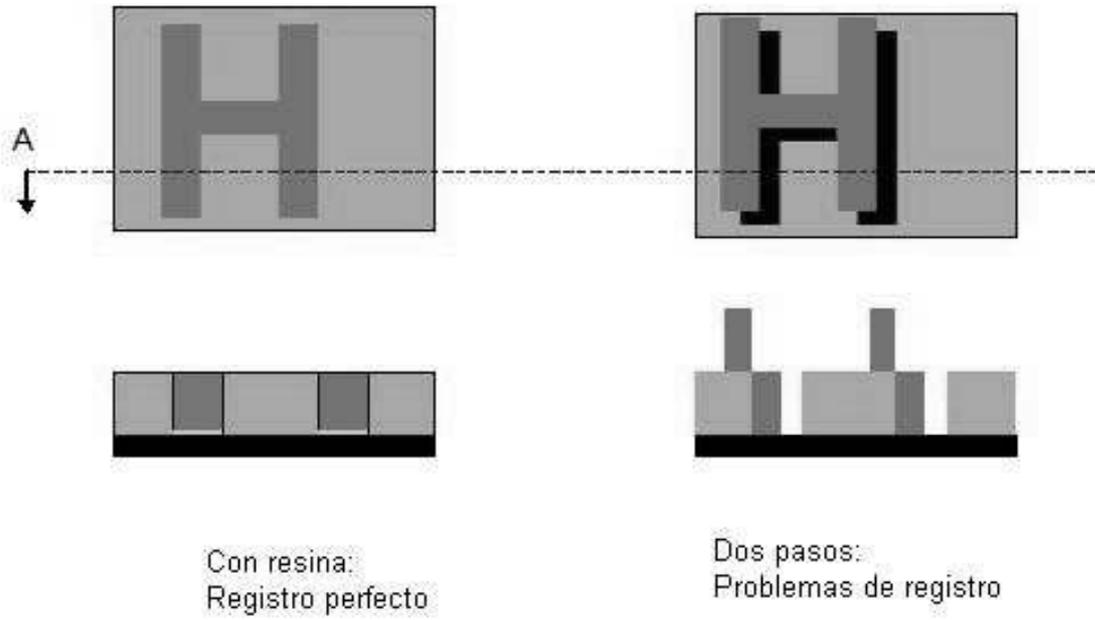


Fig. 7