

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 223**

51 Int. Cl.:

C09B 31/28 (2006.01)
C09K 19/60 (2006.01)
G02B 5/30 (2006.01)
C09B 67/00 (2006.01)
C09B 31/043 (2006.01)
C09B 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2011 PCT/EP2011/059545**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11157614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2011 E 11726101 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2580289**

54 Título: **Colorante dicroico negro**

30 Prioridad:

21.06.2010 EP 10166666
14.06.2010 EP 10165830
14.06.2010 US 354272 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

BACHER, JEAN-PIERRE;
DE KEYZER, GERARDUS y
LEHMANN, URS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 661 223 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

Colorante dicroico negro

La presente invención se refiere a una composición de colorante dicroico negro y a su uso en tecnología de visualización, y a ciertos colorantes azules novedosos para este fin.

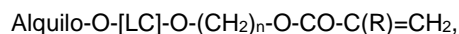
- 5 Con el rápido desarrollo de pantallas basadas en tecnología de cristal líquido (LC) en los últimos años, los colorantes dicroicos ganan cada vez más interés para muchas aplicaciones diferentes en este campo, como por ejemplo:

Los materiales LC alojados-contenedores, tales como los materiales dispersos en polímeros o dispersos en una red de polímeros (PDLC o PNLC) para

- Películas de mejora de contraste
- Pantallas reflectantes

etc.

Uso de materiales LC polimerizables (por ejemplo, moléculas de LC que contienen uno o dos grupos de alquilo(oxi) acrilato en uno o ambos extremos, tales como compuestos de la fórmula



- 15 donde [LC] representa la parte mesogénica de la molécula, alquilo es un grupo alquilo, por ejemplo de 1 a 12 átomos de carbono, R es H o metilo, n varía de 1 a 12); estas aplicaciones a menudo incluyen películas anisotrópicas para

- Polarizadores (dentro de la celda)
- Películas de corrección de color
- Películas de mejora de brillo (BEF)

20 etc.

Como es bien sabido en la técnica, la adición de colorantes al LC en la pantalla de cristal líquido (LCD) conduce a LCD sin polarizador (el denominado sistema de LCD de material alojado-contenedor ya mencionado anteriormente).

Las mezclas negras adecuadas de colorantes dicroicos (por ejemplo, amarillo, rojo, azul) son de especial interés.

- 25 Hoy en día, la mayoría de los polarizadores para LCD se basan en películas de alcohol polivinílico estirado uniaxialmente (PVA) impregnadas con yodo o colorantes dicroicos. Los colorantes dicroicos correspondientes deben ser compatibles con PVA. Por lo tanto, llevan sustituyentes solubilizantes como por ejemplo grupos sulfo. Dichas películas polarizadoras usualmente no pueden usarse dentro de una celda LC, mientras que los materiales revestibles basados en un cristal líquido polimerizable son adecuados para esta aplicación. Los colorantes dicroicos correspondientes tienen que ser compatibles (alta solubilidad) con el material de cristal líquido, por lo que los
- 30 colorantes con, por ejemplo, grupos sulfo, no pueden aplicarse para este tipo de polarizadores.

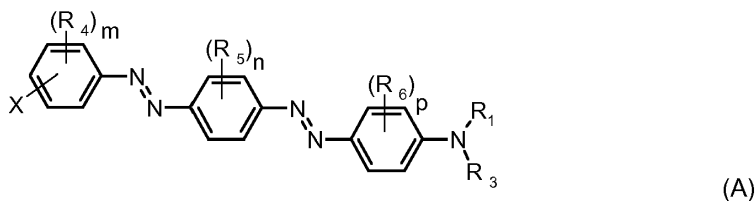
Una gran ventaja es una solubilidad especialmente buena de los colorantes dicroicos en el medio LC, sin influencia negativa en el parámetro de orden de la LC.

- 35 Las mezclas de colorantes negros dicroicos conocidas para las aplicaciones mencionadas anteriormente (véase, por ejemplo, el documento US-4565424) tienen una fuerza de color limitada. En consecuencia, se debe aplicar una concentración relativamente alta de estas mezclas de colorante para un negro con buena saturación. Tal alta concentración puede alterar la orientación de la fase cristalina líquida.

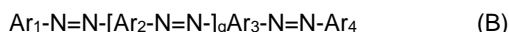
- 40 El documento WO 2011/024891 A1 describe una composición colorante dicroica que contiene al menos un colorante de fórmula $\text{Ar}^1\text{-N=N-Ar}^2\text{-L}^1\text{-Ar}^3\text{-L}^2\text{-Ar}^4$, en donde L^1 y L^2 son cada uno un grupo azo, éster, imino o vinileno, con la condición de que L^1 y L^2 no sean ambos grupos azo. Además, dicha composición puede contener un colorante dis- o triazo sustituido con tienilo. El documento WO 2011/024892 A1 describe una composición colorante dicroica que contiene un colorante dis- o triazo sustituido con tienilo. JP61133268 está dirigido a material colorante diazo basado en tiofeno. Se han encontrado ciertos colorantes, que proporcionan un negro con alta intensidad de color, alta saturación y buena relación dicroica y propiedades generales.

- 45 Además, se han encontrado algunos nuevos colorantes dicroicos azules con una alta relación dicroica. Estos son muy adecuados como componentes para las mezclas negras dicroicas presentes.

La invención, por lo tanto, se refiere principalmente a una composición que comprende 2 o más colorantes, en la que al menos un colorante se ajusta a la fórmula A



y al menos un colorante se ajusta a la fórmula B

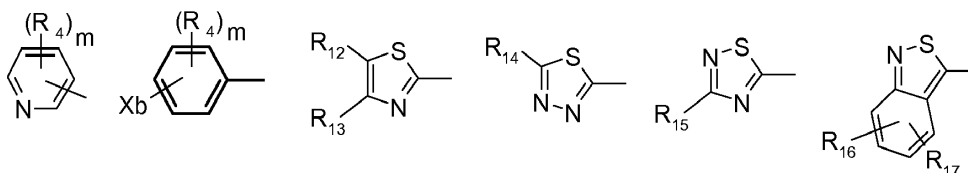


5 en donde

cada uno de n, m, p es un número de 0 a 2;

q es 0 o 1;

Ar₁ es un residuo de una de las fórmulas

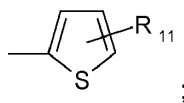


10 Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos residuos R₅, o es 1,4-naftileno;

Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos residuos R₅, o es 1,4-naftileno;

15 Ar₄ es naftilo sustituido por uno o dos residuos alquilamino C₁-C₈ o di(alquil C₁-C₈)amino o di(alquil C₁-C₈)amino cuyos grupos alquilo están unidos para formar un grupo puente común alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃, o por dos unidades estructurales alquilamino C₁-C₈ cuyos grupos alquilo están unidos entre sí para formar un grupo puente común alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃; o Ar₄ es tiofenilo sustituido con R₁₁ y opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₈ o fenilo o halógeno o CN, Ar₄ especialmente

conforme a la fórmula



20 R₁ es alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, o cicloalquilo C₃-C₅ interrumpido por O o NR'₃, cada uno de los cuales alquilo o cicloalquilo no está sustituido o está sustituido;

R₃ es H o es como se define para R₁;

o R₁ y R₃ juntos son alquileno C₂-C₁₂ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O y/o NR'₃, cada uno de los cuales está no sustituido o sustituido, formando R₁ y R₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un residuo alifático N-heterocíclico de 2 a 12 átomos de carbono;

25 R'₃ es H o alquilo C₁-C₈;

cada uno de los R₄, R₅ y R₆, si están presentes, se seleccionan independientemente de alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄, halógeno o CN;

X se selecciona de H, Hal o COOR₂;

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil-ciclohexilo C₁-C₁₂, Hal es CF₃ o halógeno, especialmente CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

5 R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo, cada uno de cuyas unidades estructurales alquilo son no sustituidas o sustituidas; o es cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo, CN, Hal;

R₁₁ es NR'R", con R' y R" seleccionados independientemente de H o alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₁₂ o fenilo o fenilo sustituido; o R' y R" forman juntos un grupo puente común alquileo C₁-C₈ o alquileo C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃; R₁₁ es especialmente pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

10 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; nitro; formilo; SCN; CN; COOR₂; COR₂; C₁-C₁₂alquilo; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; fenilo; fenoxi; fenil-SO₂; fenilo o fenoxi o fenil-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquileo C₃-C₄;

15 R₁₄ es H; Hal; CN; SCN; COOR₂; COR₂; alquilo C₁-C₁₂; C₃-C₁₂ cicloalquil C₁-C₁₂ alcoxi; alquiltio C₁-C₁₂; alquilamino C₁-C₁₂; di(C₁-C₁₂ alquil)amino; pirrolidinilo; piperidinilo; morfolinilo; fenilo; fenil-SO₂; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

20 R₁₅ es H; Hal; OCF₃; CN; COOR₂; COR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; alquilamino C₁-C₁₂; di(C₁-C₁₂ alquil)amino; C₁-C₁₂ alquil-CONH; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenil-SO₂; fenilo o fenil-SO₂ sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o CN o CF₃ u OCF₃; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; C₁-C₈ alquilo o C₂-C₃ alqueno o C₁-C₈ alcoxi o C₁-C₈ alquiltio o C₁-C₈ alquilo-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o COR₂ o fenilo o R₈-fenilo sustituido o flúor o CF₃;

25 R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂;

donde cualquier sustituyente de unidades estructurales alquilo mencionadas se selecciona preferiblemente de halógeno, CF₃, CN, OH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo; dialquilamino C₂-C₈, o un anillo heterocíclico alifático o aromático unido a N que contiene 2 a 5 átomos de carbono en el anillo y opcionalmente un átomo de anillo de oxígeno además del átomo de nitrógeno de unión.

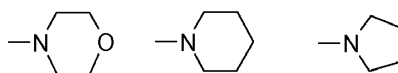
30 Alquilo significa cualquier grupo hidrocarbilo monovalente saturado acíclico; alqueno denota tal grupo pero que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono (tal como en alilo). En caso de que un grupo alqueno contenga más de un doble enlace, estos enlaces generalmente no se acumulan, sino que pueden organizarse en un orden alterno, como en -[CH=CH-]_n o -[CH=C(CH₃)-]_n, en donde n puede ser, por ejemplo, del intervalo 2-50. Cuando no se define de otra manera, el alquilo preferido contiene 1-12 átomos de carbono; el alqueno preferido contiene 2-3 átomos de carbono.

35 Cuando se indique como interrumpida, cualquier unidad estructural alquilo de más de uno, especialmente más de 2 átomos de carbono, o unidades estructurales alquilo o alqueno que forman parte de otra unidad estructural, puede estar interrumpido por una heterofunción como O, S, COO, OCNR₁₀, OCOO, OCONR₁₀, NR₁₀CNR₁₀, o NR₁₀ o NR'₃, donde R'₃ es como se definió anteriormente y R₁₀ es, por ejemplo, H, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo. Pueden ser interrumpidos por uno o más de estos grupos espaciadores, insertándose un grupo en cada caso, en general, en un enlace carbono-carbono la unidad estructural alquilo o alqueno o un enlace carbono-carbono al que se une la unidad estructural. Los enlaces hetero-hetero, por ejemplo O-O, S-S, NH-NH, etc., generalmente no ocurren; si el alquilo interrumpido está adicionalmente sustituido, los sustituyentes generalmente no son α con respecto al heteroátomo; el alcoxi o alquiltio interrumpido contienen heteroátomos interruptores dentro de la cadena de carbonos.

40 Si dos o más grupos de interrupción del tipo -O-, -NR₁₀-, -S- ocurren en un radical, a menudo son idénticos. Los ejemplos de cicloalquilos interrumpidos son dioxanilo, morfolinilo, piperidinilo, piperazinilo.

45

Las unidades estructurales morfolinilo, piperidinilo, pirrolidinilo están preferiblemente unidas por N, es decir



El término alquilo, cuando se usa, abarca principalmente alquilo C_1 - C_{22} lineal o ramificado, especialmente ininterrumpido y, cuando sea apropiado, sustituido tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo. Alcoxi es alquil-O-; alquiltio es alquil-S-. El término alquenilo, siempre que se utilice, abarca principalmente alquilo C_2 - C_{22} ininterrumpido y, cuando sea apropiado, sustituido tal como vinilo, alilo, etc.

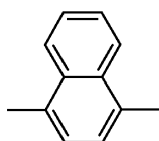
10 Cicloalquilo tal como cicloalquilo C_3 - C_{12} o dicho cicloalquilo sustituido, por ejemplo por uno a tres grupos alquilo C_1 - C_4 incluye ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, trimetilciclohexilo, tert-butilciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, ciclododecilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo. Ciclohexilo, 1-adamantilo y ciclopentilo son los más preferidos. Cicloalquilo C_3 - C_{12} incluye ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclododecilo; entre estos residuos se prefieren el cicloalquilo C_3 - C_6 así como el ciclododecilo, especialmente el ciclohexilo. Otras estructuras de anillo que se producen son anillos alifáticos heterocíclicos (heterocicloalquilo) que generalmente contienen de 5 a 7 miembros de anillo, entre ellos al menos 1, especialmente 1-3, unidades estructurales hetero, generalmente seleccionados de O, S, NR^3 , NR_{10} , donde R_{10} es como se explicó arriba para interrumpir grupos NR_{10} ; los ejemplos incluyen cicloalquilo C_4 - C_{18} , que está interrumpido por S, O o NR_{10} , tal como piperidilo, tetrahidrofurano, piperazinilo y morfolinilo; ejemplos para heterocicloalquilo C_2 - C_4 incluyen oxirano, oxetano, piperazinilo, morfolinilo. Las variantes no saturadas pueden derivarse de estas estructuras mediante la abstracción de un átomo de hidrógeno en 2 miembros de anillo adyacentes con formación de un doble enlace entre ellos; un ejemplo para tal unidad estructural es ciclohexenilo.

25 Alcoxi tal como alcoxi C_1 - C_{24} es un radical de cadena lineal o ramificada, por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, sec-butoxi, tert-butoxi, amiloxi, isoamiloxi o tert-amiloxi, heptiloxi, octiloxi, isooctiloxi, noiloxi, deciloxi, undeciloxi, dodeciloxi, tetradeciloxi, pentadeciloxi, hexadeciloxi, heptadeciloxi y octadeciloxi.

Los radicales alquiltio C_1 - C_{12} son radicales alquiltio de cadena lineal o ramificada, tales como por ejemplo metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, n-butiltio, isobutiltio, pentiltio, isopentiltio, hexiltio, heptiltio, octiltio, deciltio.

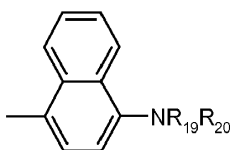
Naftilo es en la mayoría de los casos 1-naftilo; 1,4-naftileno es el residuo

30

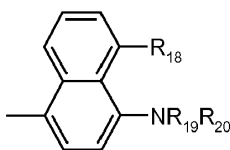


Halógeno denota I, Br, Cl, F, preferiblemente F, Cl, Br, especialmente F.

35 Ar_4 como naftilo sustituido por uno o dos residuos alquilamino C_1 - C_8 o di(alquil C_1 - C_8)amino o di(alquil C_1 - C_8)amino cuyos grupos alquilo están unidos entre sí para formar un grupo puente común alquileno C_1 - C_8 o alquileno C_2 - C_8 interrumpido por O, S y/o NR^3 , o por dos residuos alquilamino C_1 - C_8 cuyos grupos alquilo están unidos para formar un grupo puente común alquileno C_1 - C_8 o alquileno C_2 - C_8 interrumpido por O, S y/o NR^3 , es preferiblemente



siendo R_{19} alquilo C_1 - C_8 y R_{20} es H o alquilo C_1 - C_8 , o R_{19} y R_{20} forman un grupo puente común alquileno C_1 - C_8 o alquileno C_2 - C_8 interrumpido por O, S y/o NR^3 , especialmente O, por ejemplo pirrolidinilo, piperidinilo o morfolinilo; o

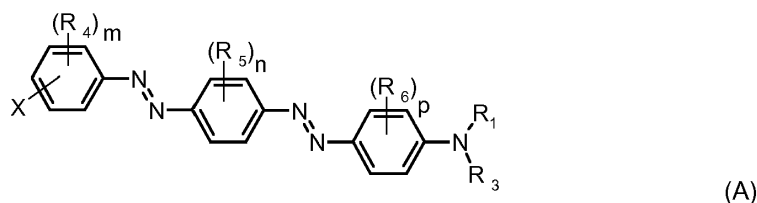


siendo R₁₈ y R₁₉ alquilamino C₁-C₈ cuyos grupos alquilo forman un grupo puente común alquileo C₁-C₃ y R₂₀ es H.

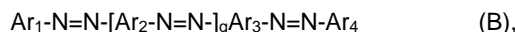
NR₁R₃, con R₁ y R₃ juntos formando, con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un residuo heterocíclico alifático de 2 a 12 átomos de carbono, o un anillo heterocíclico alifático unido a N que contiene 2 a 12 átomos de carbono en el anillo y opcionalmente interrumpido por O, S y/o NR'₃, cada uno de los cuales está no sustituido o sustituido, es en casos preferidos morfolinilo, piperidinilo, pirrolidinilo o, cuando sea apropiado, una variante de los mismos sustituida con alquilo C₁-C₄.

En un aspecto preferido, la invención se refiere a una composición, en donde el al menos un colorante de fórmula A comprende un colorante rojo y opcionalmente un colorante amarillo, y el colorante de fórmula B comprende un colorante azul, cuya composición es una composición de colorante negro dicroico.

Preferiblemente, la invención se refiere a una composición que comprende 3 o más colorantes, en la que al menos 2 colorantes se ajustan a la fórmula A



y al menos un colorante se ajusta a la fórmula B

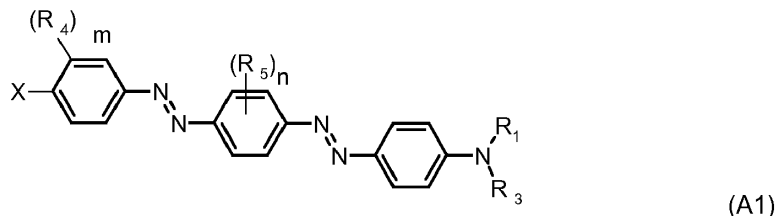


donde X, R₁, R₃, R₄, R₅, R₆, n, m y p se definen como anteriormente.

En general, el colorante dicroico negro de la invención consiste esencialmente en el colorante de fórmulas A (generalmente un colorante amarillo y uno rojo o solo un colorante rojo) y B (azul), es decir, no hay otro colorante en cantidades efectivas para alterar significativamente el color y/o el efecto dicroico en el material LC. Por consiguiente, el colorante dicroico de la invención está presente en al menos 90%, preferiblemente 95% en peso, basado en el peso total de los colorantes dicroicos.

En las composiciones de colorante de la invención, los 2 colorantes de fórmula A normalmente son un colorante amarillo y un colorante rojo, y el colorante de fórmula B es un colorante azul, formando su mezcla la composición de colorante dicroico negro.

Los compuestos de la fórmula A a menudo se ajustan a la fórmula A1

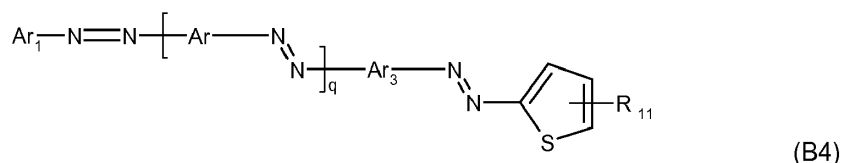
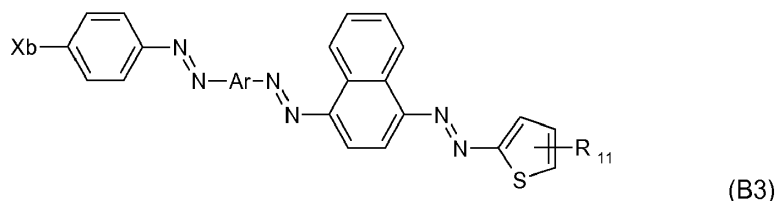
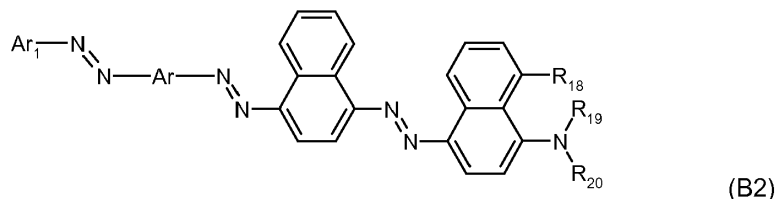
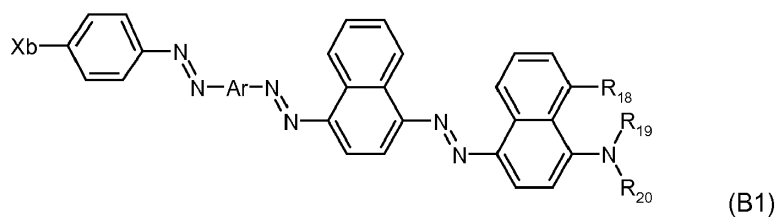


en donde m es 0 o 1, R₄ y R₅, si están presentes, se seleccionan de alquilo C₁-C₄, Hal es F o CF₃, y los otros símbolos se definen como anteriormente.

El colorante amarillo opcional preferiblemente se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es morfolinilo y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, que es metilo.

El colorante rojo preferiblemente se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es pirrolidinilo o piperidinilo o di(C₁-C₄ alquilo)amino, y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, es metilo.

El colorante de fórmula B generalmente denota el colorante azul, que preferiblemente se ajusta a una de las fórmulas B1, B2, B3, B4.



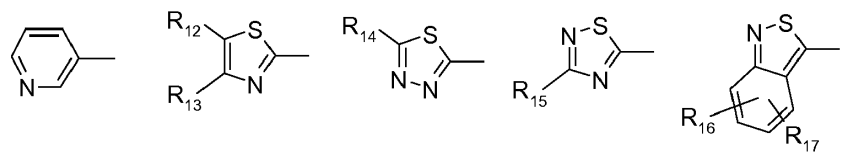
5

donde, en cualquiera de las fórmulas B1, B2, B3 y B4,

q es 0 o 1;

Ar es 1,4-fenileno; 1,4-fenileno sustituido con metilo; o es 1,4-naftileno;

10 Ar₁ es un residuo de una de las fórmulas



Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos metilos, o es 1,4-naftileno; Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, ciclohexilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

15 R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es C₁-C₈ alquilo, ciclohexilo, C₁-C₈ alquilo-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

18 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈; C₂-C₈ alquilo o C₃-C₈ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquilenilo C₃-C₄;

20 R₁₄ es CF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

R₁₅ es CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; C₁-C₈ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈ o C₁-C₈ alquilo-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

5 R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro;

R₁₈ es H o alquilamino C₁-C₈;

R₁₉ es alquilo C₁-C₈;

R₂₀ es H o alquilo C₁-C₈;

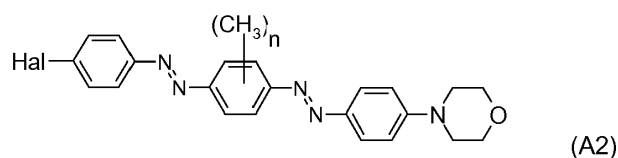
o los grupos alquilo de R₁₈ y R₁₉ forman un grupo puente común alquilenos C₁-C₃;

10 y todos los otros símbolos son como se define más arriba.

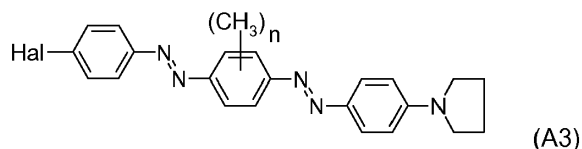
Por consiguiente, una composición preferida es una composición, en la que el colorante amarillo se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es morfolinilo y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, que es metilo; y

15 el colorante rojo se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es pirrolidinilo o piperidinilo o di(C₁-C₄ alquilo) amino, y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, es metilo; y el colorante de la fórmula B es un colorante azul que se ajusta a una de las fórmulas B1, B2, B3, B4, como se describe anteriormente.

Una composición particularmente preferida es una composición que contiene un compuesto A2

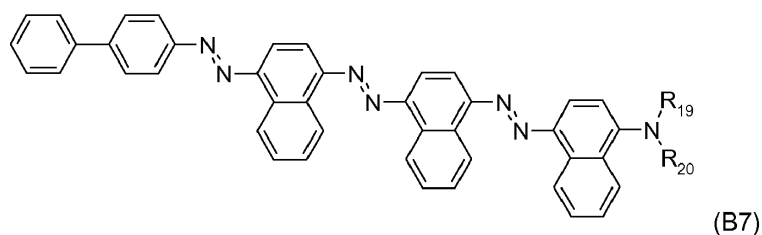
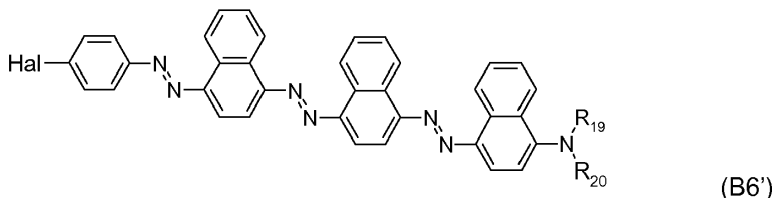
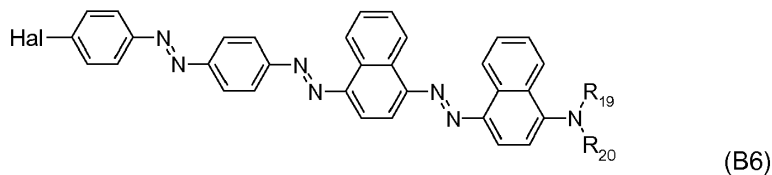


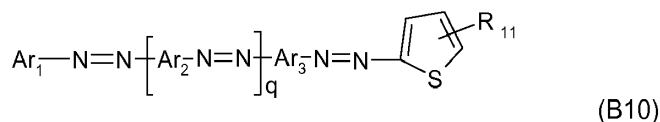
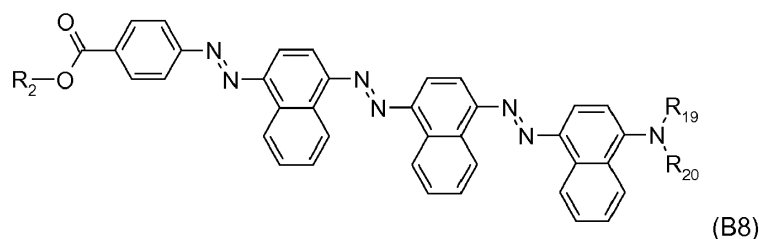
y un compuesto A3



20

y al menos uno de los compuestos B6, B6', B7, B8, B10





en donde Hal es flúor o CF₃;

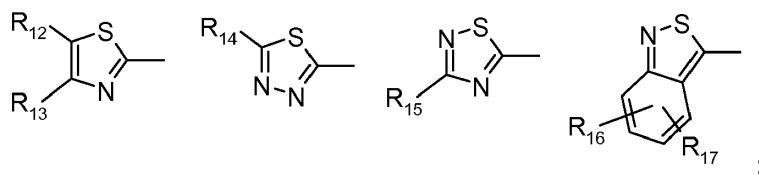
n es un número de 0 a 2;

5 R₁₉ es alquilo C₃-C₆ ramificado y R₂₀ es H, o R₁₉ y R₂₀ son alquilo C₁-C₄; y

R₂ es alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado;

q es 0 o 1;

Ar₁ es fenilo sustituido por Xb, o es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



10 Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-ciclohexilo, alcoxi C₁-C₁₂-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

15 R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₁₂ cicloalquilo, fenilo, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

20 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquilenos C₃-C₄;

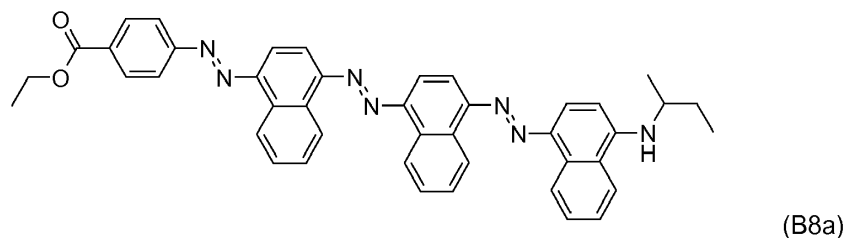
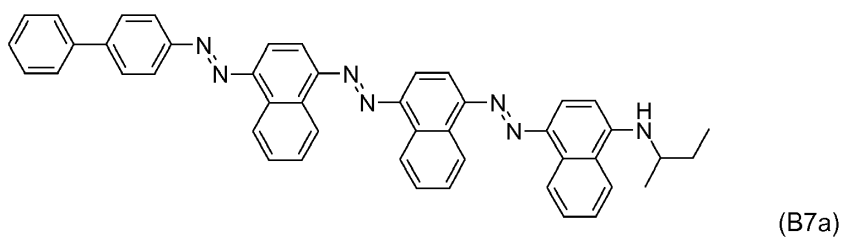
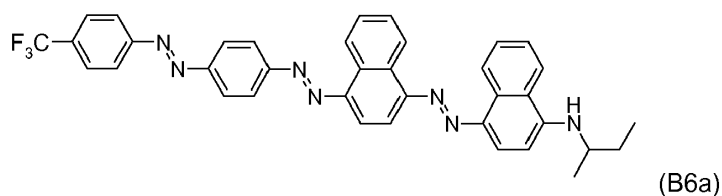
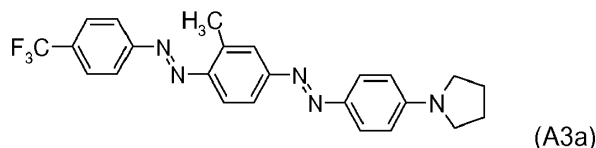
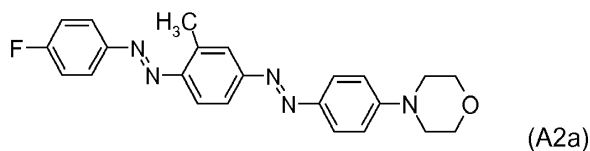
25 R₁₄ es H; CF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; pirrolidinilo; piperidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

30 R₁₅ es H; CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈ -SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

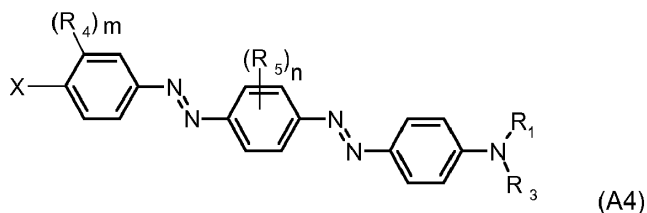
R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂.

Un ejemplo para una mezcla de colorante dicroico negro de la invención para el uso en la película polarizante de presentación de LC es la combinación de los 3 compuestos azo A2a, A3a y uno de B6a o B7a o B8a, como colorante negro:

5



10 Otra composición preferida es una composición, en la que un colorante se ajusta a la fórmula A4



donde X es H, m es 1, n es 0, 1 o 2,

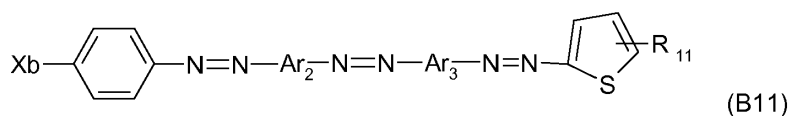
R₄ y R₅ son metilo,

y la unidad estructural -N(R₁)R₃ es pirrolidinilo;

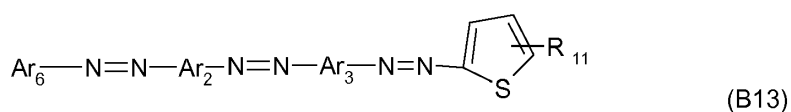
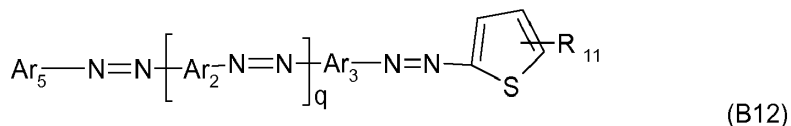
15 y al menos un compuesto de fórmulas B1, B2, B3 o B4 como se definió anteriormente, preferiblemente al menos uno de los compuestos de fórmulas B6, B6', B7, B8 o B10, más preferiblemente un compuesto de fórmula B10.

Otro colorante azul preferido para uso en la composición de colorante dicroico negro de la invención es el de fórmula B10, o más preferiblemente de fórmula B11, B12, B13, fórmulas que se explican a continuación.

Entre los colorantes de fórmula B10, los preferidos se ajustan a la fórmula B11, B12 y/o B13



5

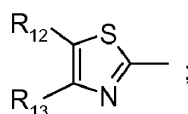


en donde

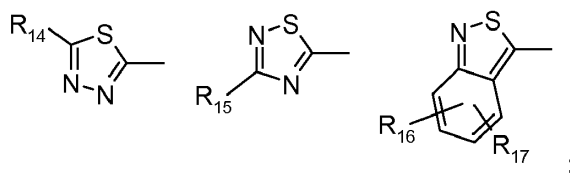
q es 0 o 1;

Ar₅ es un residuo heterocíclico de la fórmula

10



Ar₁ es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



y otros símbolos son como se definen para la fórmula B10; especialmente aquellos en los que

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈;

15 Hal es CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es C₁-C₈ alquilo, ciclohexilo, fenilo, C₁-C₈ alquilo-fenilo, C₁-C₈ alquilo-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

20

R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈; C₂-C₈ alquilo o C₃-C₈ alquilitio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquileno C₃-C₄;

R₁₄ es CF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

5 R₁₅ es CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; C₁-C₈ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro.

10 La mezcla se compone con material de cristal líquido; la presente mezcla de colorantes se puede disolver fácilmente en el material de cristal líquido siguiendo técnicas conocidas tales como la formación de una presolución de uno o más de los colorantes en un disolvente, especialmente un disolvente de alta presión de vapor tales como éteres de alquilo inferior, hidrocarburos o halohidrocarburos tal como diclorometano, mezclando la presolución con el material LC y eliminando el disolvente a presión reducida y/o calentando. El material LC en su mayoría está disponible comercialmente; la aplicación de los colorantes en el material de cristal líquido, los tipos de material de cristal líquido, el ensamblaje de células de cristal líquido y los métodos de prueba son conocidos en la técnica; algunos se describen, por ejemplo, en el documento US-4565424 (véase, por ejemplo, col. 13-18). Los presentes compuestos se pueden preparar y, si se desea, purificar adicionalmente de acuerdo con métodos conocidos, especialmente en el campo de la química de los colorantes azo; algunos de estos métodos también se describen en el documento US-4565424 (véase, por ejemplo, la columna 9-10). Los nuevos colorantes de la presente invención se pueden obtener y purificar de acuerdo o por analogía a los ejemplos presentes. La descripción de US-4565424, especialmente los pasajes citados anteriormente, se incorpora aquí por referencia.

La presente invención proporciona así además una composición que contiene la presente mezcla de colorantes (generalmente colorante rojo y azul y opcionalmente un colorante amarillo como se describió anteriormente) en estado disuelto en un material de cristal líquido.

25 Para obtener el tono negro óptimo, la proporción de partes en peso de los colorantes conforme a la fórmula (A) a los colorantes conforme a la fórmula (B), es decir (A):(B), es generalmente 0.1:20 a 5:1.

La composición de colorante puede comprender de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 10, especialmente de 1.5 a 5 partes en peso de al menos uno que se ajusta a la fórmula (B), y de 0.1 a 5, especialmente de 0.5 a 2.0 partes en peso de cada colorante conforme a la fórmula (A).

30 En el caso de una mezcla de colorante azul/rojo/amarillo, para obtener la tonalidad negra óptima, la presente composición colorante generalmente contiene de 1 a 20, por ejemplo 1 a 10, especialmente 1.5 a 5 partes en peso del colorante azul y 0.1 a 5, especialmente 0.5 a 2, partes en peso del colorante rojo sobre 1 parte en peso del colorante amarillo.

35 La composición de LC final puede contener de 1 a 20 partes, preferiblemente de 1 a 10 partes, especialmente de 1.5 a 5 partes del colorante que se ajusta a la fórmula (B), de 0.1 a 5 partes, especialmente de 0.5 a 2 partes de cada colorante conforme a fórmula (A), basada en 50 a 2000 partes, especialmente 100 a 500 partes, de material de cristal líquido, todas las partes se dan como partes en peso.

40 La composición final de LC contiene a menudo de 1 a 20 partes, por ejemplo de 1 a 10 partes, especialmente de 1.5 a 5 partes en peso del colorante azul, de 0.1 a 5 partes, especialmente de 0.5 a 2 partes en peso del colorante rojo, y 1 parte en peso del colorante amarillo, en 50 a 2000 partes, especialmente 100 a 500 partes en peso, de material de cristal líquido.

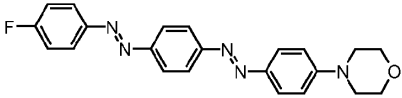
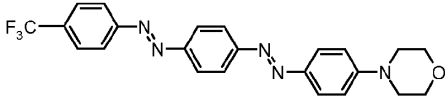
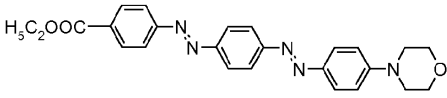
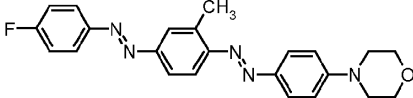
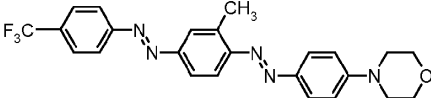
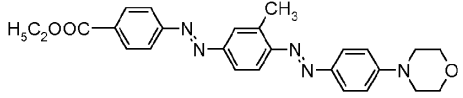
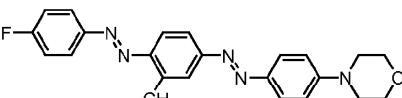
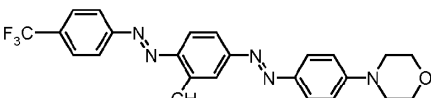
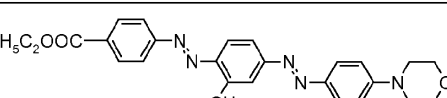
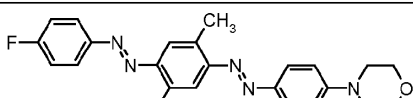
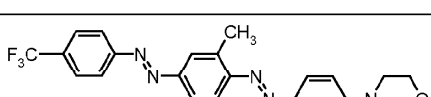
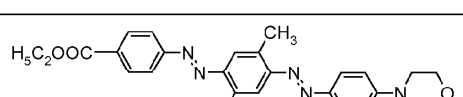
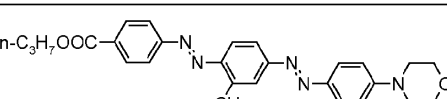
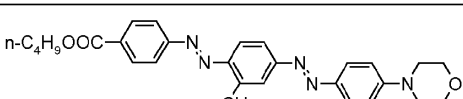
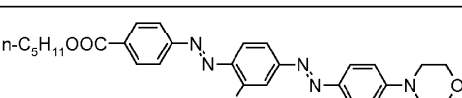
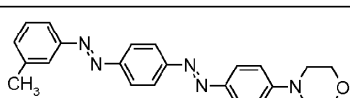
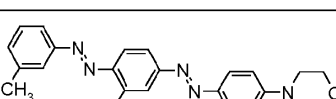
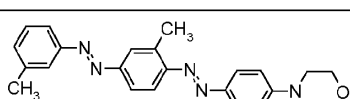
45 Se prefiere especialmente una composición que contiene de 1 a 5% en peso de la presente mezcla de colorante negro en material de LC. Las composiciones de LC generalmente contienen el material LC como componente principal (es decir, 50%, especialmente 90% en peso o más), y pueden contener algunos componentes menores adicionales (por ejemplo, hasta 49%, especialmente hasta 9%) tales como adyuvantes de polimerización, aditivos, fotoiniciadores o sus residuos después de la polimerización (todas las partes y porcentajes se dan en peso).

En consecuencia, la presente invención se refiere además a una pantalla de cristal líquido que contiene la composición de colorante como se describe, especialmente una pantalla de cristal líquido que contiene la composición de colorante en una película polarizante; a un proceso para la preparación de una película polarizante o una pantalla de cristal líquido, cuyo proceso comprende disolver una composición de colorante de acuerdo con la invención en material de cristal líquido; y al uso de la presente composición de colorante dicróico negro, o cualquiera de los nuevos colorantes descritos adicionalmente a continuación, para la preparación de una película polarizante o una pantalla de cristal líquido.

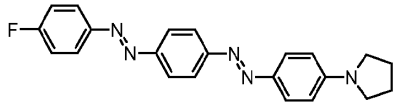
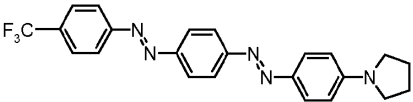
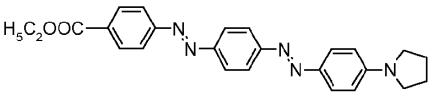
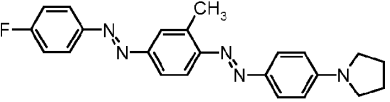
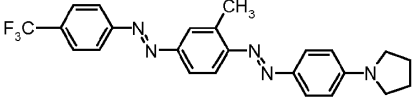
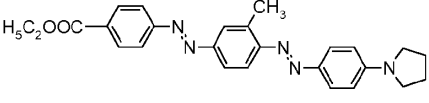
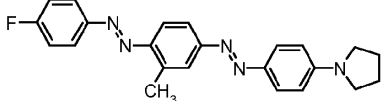
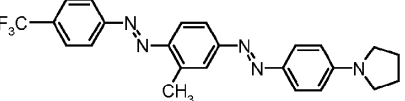
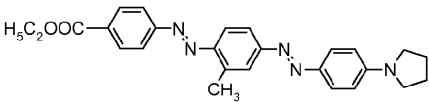
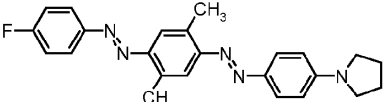
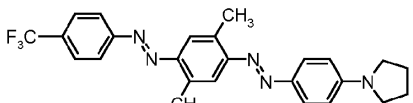
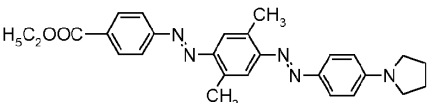
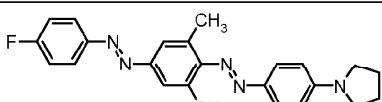
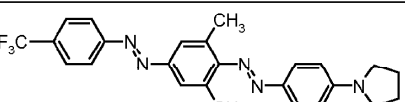
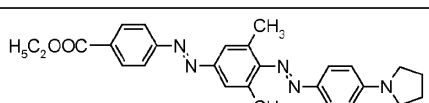
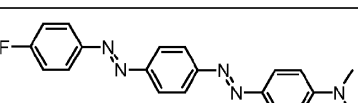
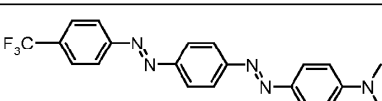
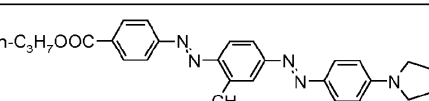
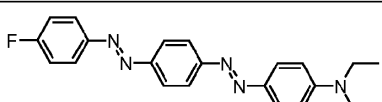
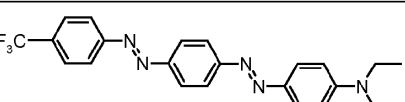
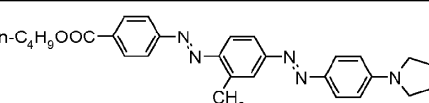
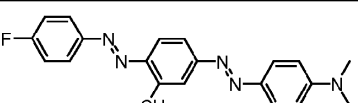
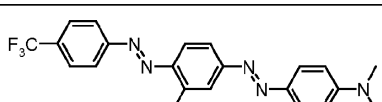
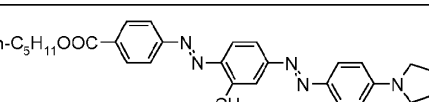
5

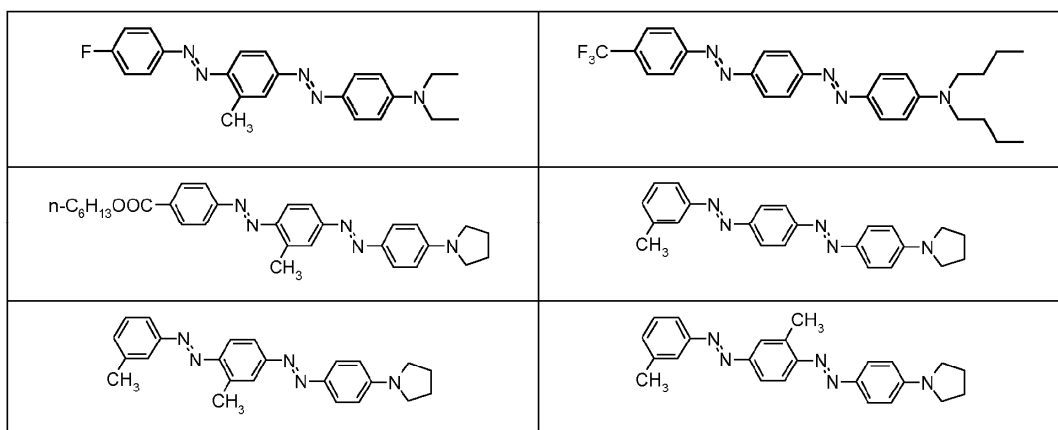
Algunos ejemplos de colorantes útiles en las presentes composiciones de colorante dicróico negro son los que se enumeran a continuación:

10 1. 1. Colorantes diazo dicróicos amarillos

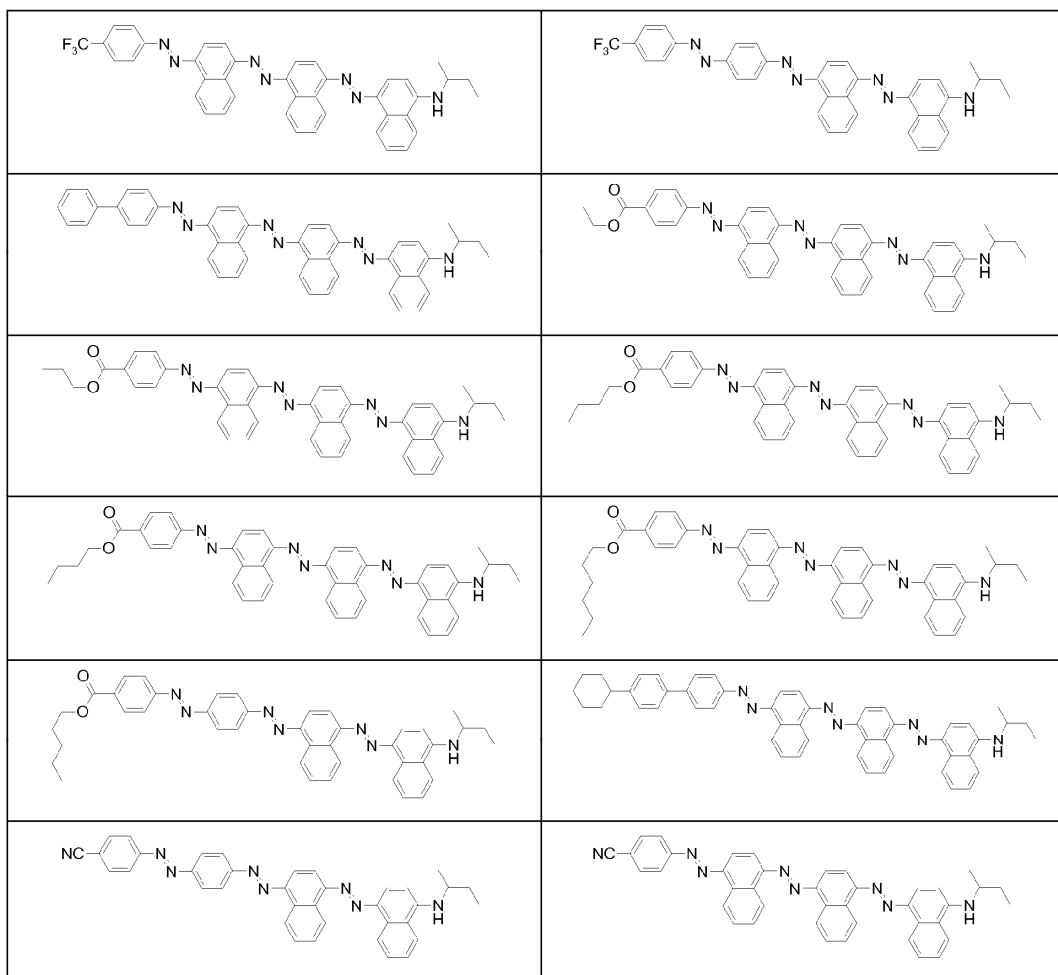
	
	
	
	
	
	
	
	
	

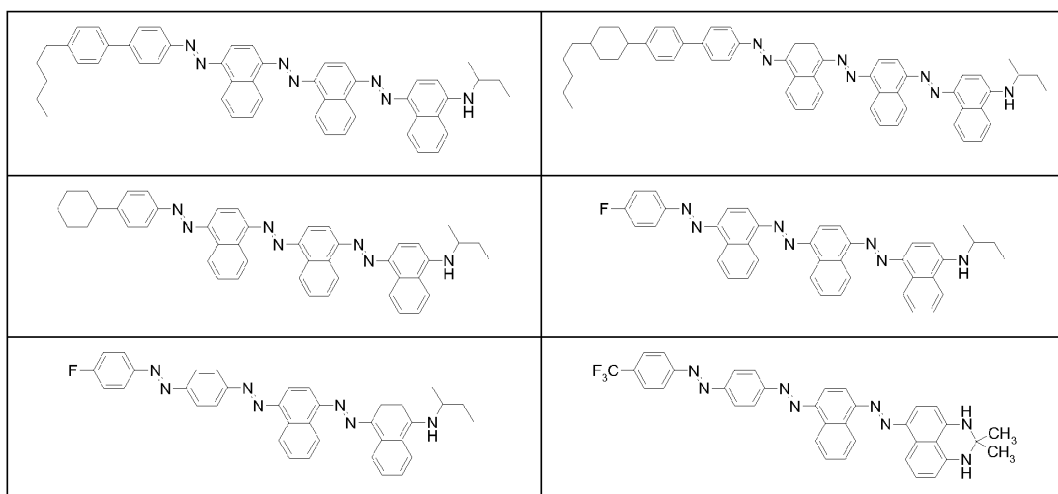
2. 2. Colorantes diazo dicróicos rojos

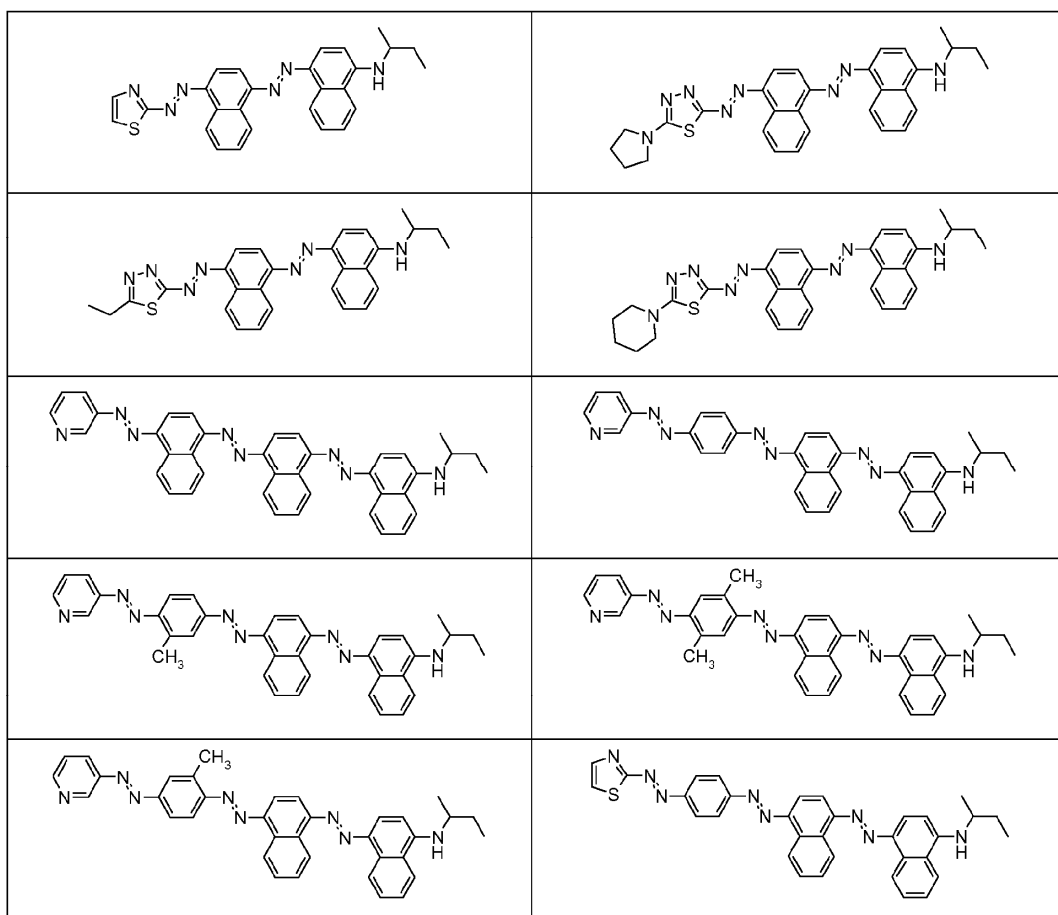


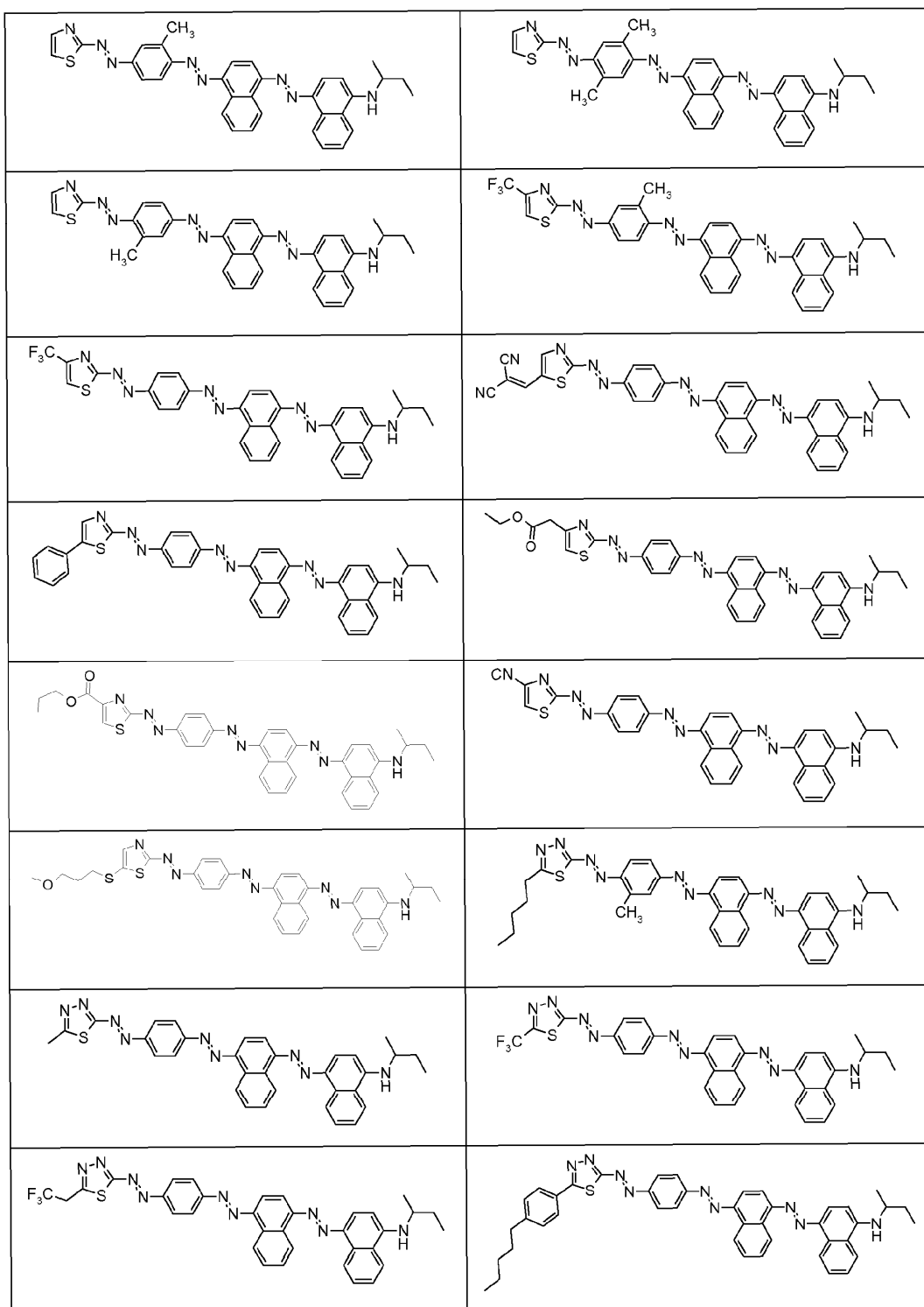
3. 3. Colorantes dicroicos triazo azules (basados en componentes aromáticos)

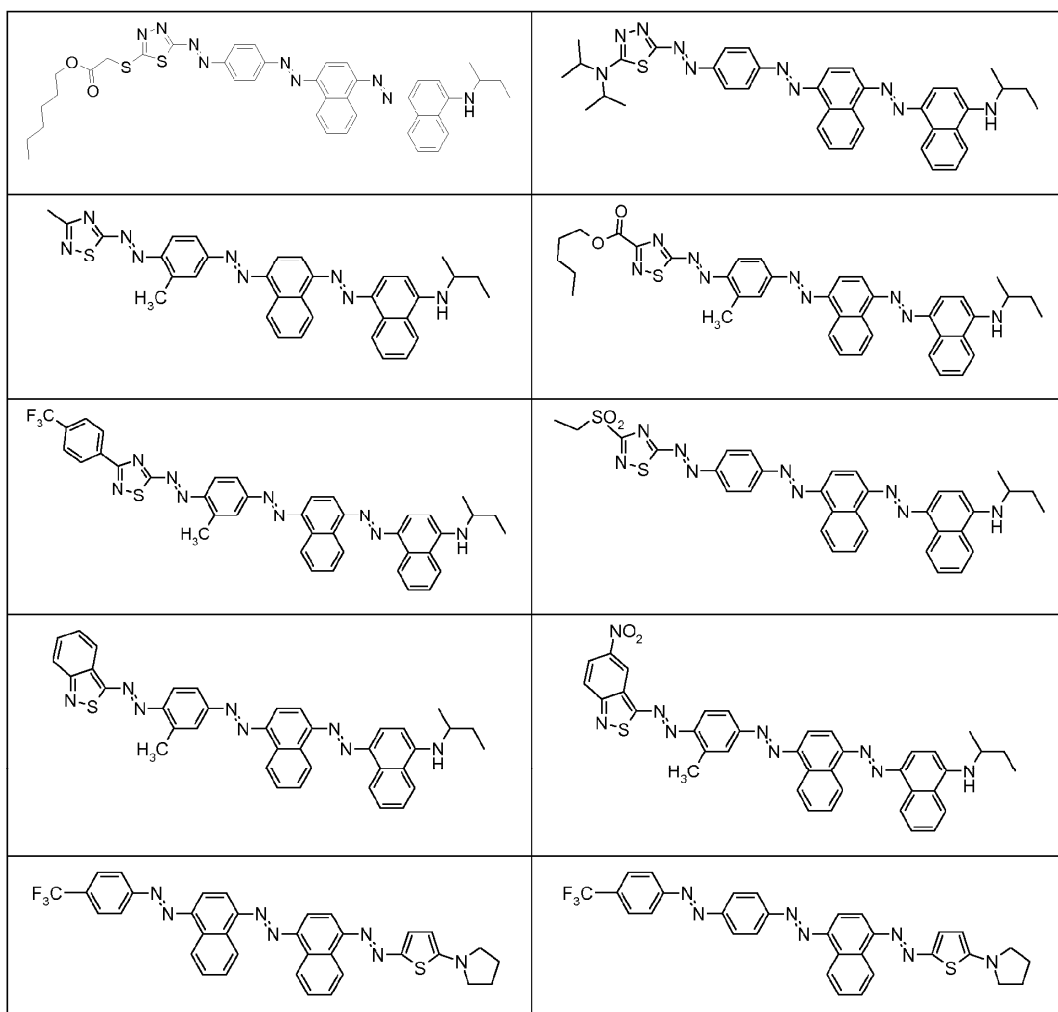




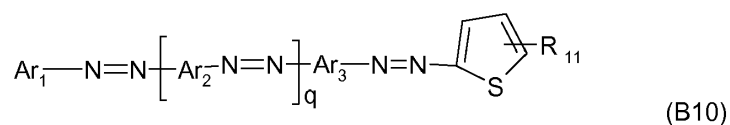
4. 4. Colorantes diazo o triazo dicroicos azules (con componentes heteroaromáticos)







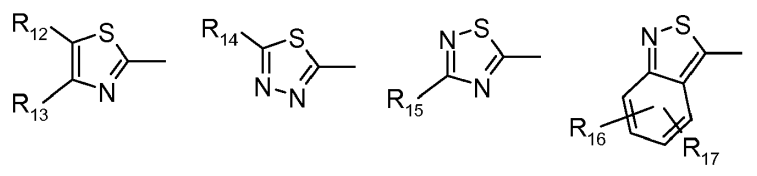
Algunos colorantes azules especialmente útiles en la presente invención son compuestos novedosos. La presente invención se refiere además a un colorante que es un compuesto de la fórmula B10.



5 en donde

q es 0 o 1;

Ar₁ es fenilo sustituido por X_b, o es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

10 Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-ciclohexilo, alcoxi C₁-C₁₂-ciclohexilo; preferiblemente Xb es COOR₂, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-ciclohexilo, alcoxi C₁-C₁₂-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

5 R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₁₂ cicloalquilo, fenilo, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

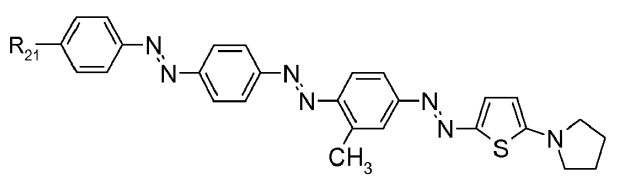
10 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alqueno C₃-C₄;

15 R₁₄ es H; CF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; pirrolidinilo; piperidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

20 R₁₅ es H; CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o CN o CF₃ u OCF₃; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o alquil-SO₂ C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o COR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

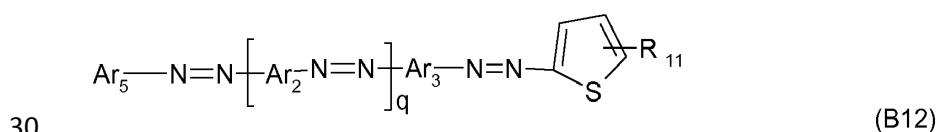
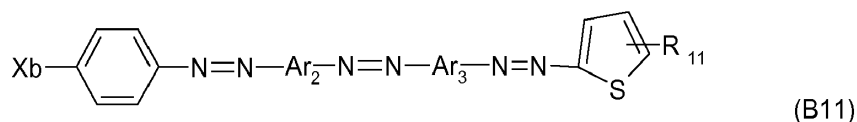
R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂,

25 con la condición de que un compuesto de fórmula

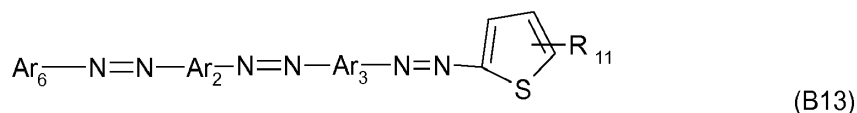


en donde R₂₁ es F, CF₃ o CN está excluido.

Entre los colorantes de fórmula B10, los preferidos se ajustan a la fórmula B11, B12 y/o B13



30



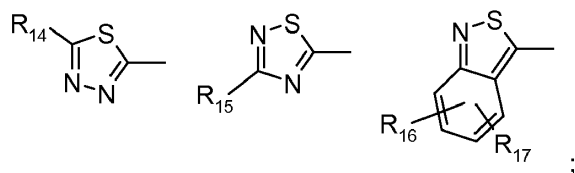
en donde

q es 0 o 1;

Ar₅ es un residuo heterocíclico de la fórmula



Ar₁ es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



en donde

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈;

10 Hal es CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es C₁-C₈ alquilo, ciclohexilo, fenilo, C₁-C₈ alquilo-fenilo, C₁-C₈ alquilo-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

15 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈; C₂-C₈ alquilo o C₃-C₈ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquileno C₃-C₄;

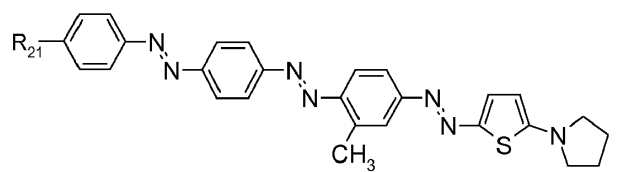
R₁₄ es CF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

20 R₁₅ es CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; C₁-C₈ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro; y

25 Los otros símbolos son como se define para la fórmula B10;

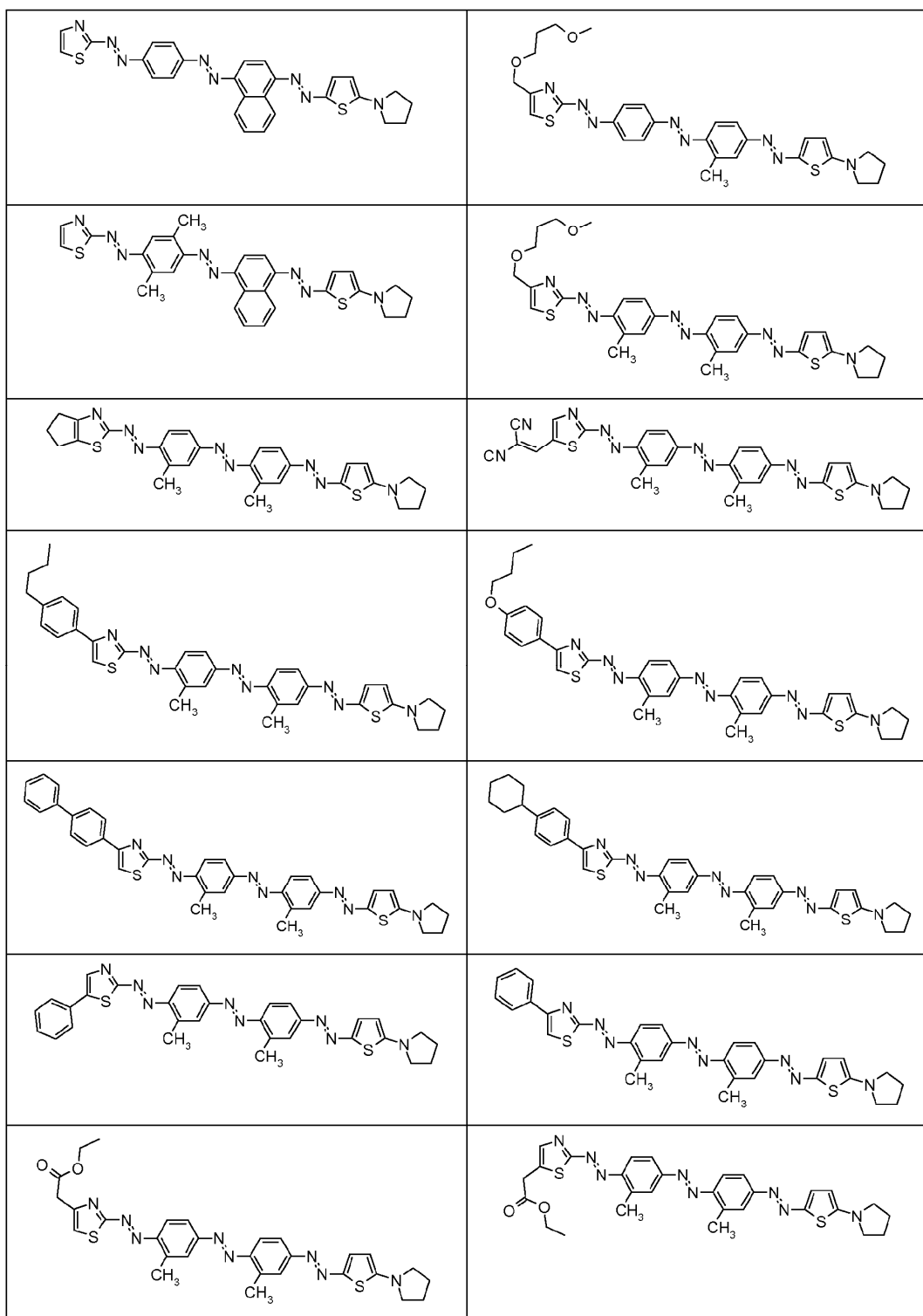
con la condición de que un compuesto de fórmula

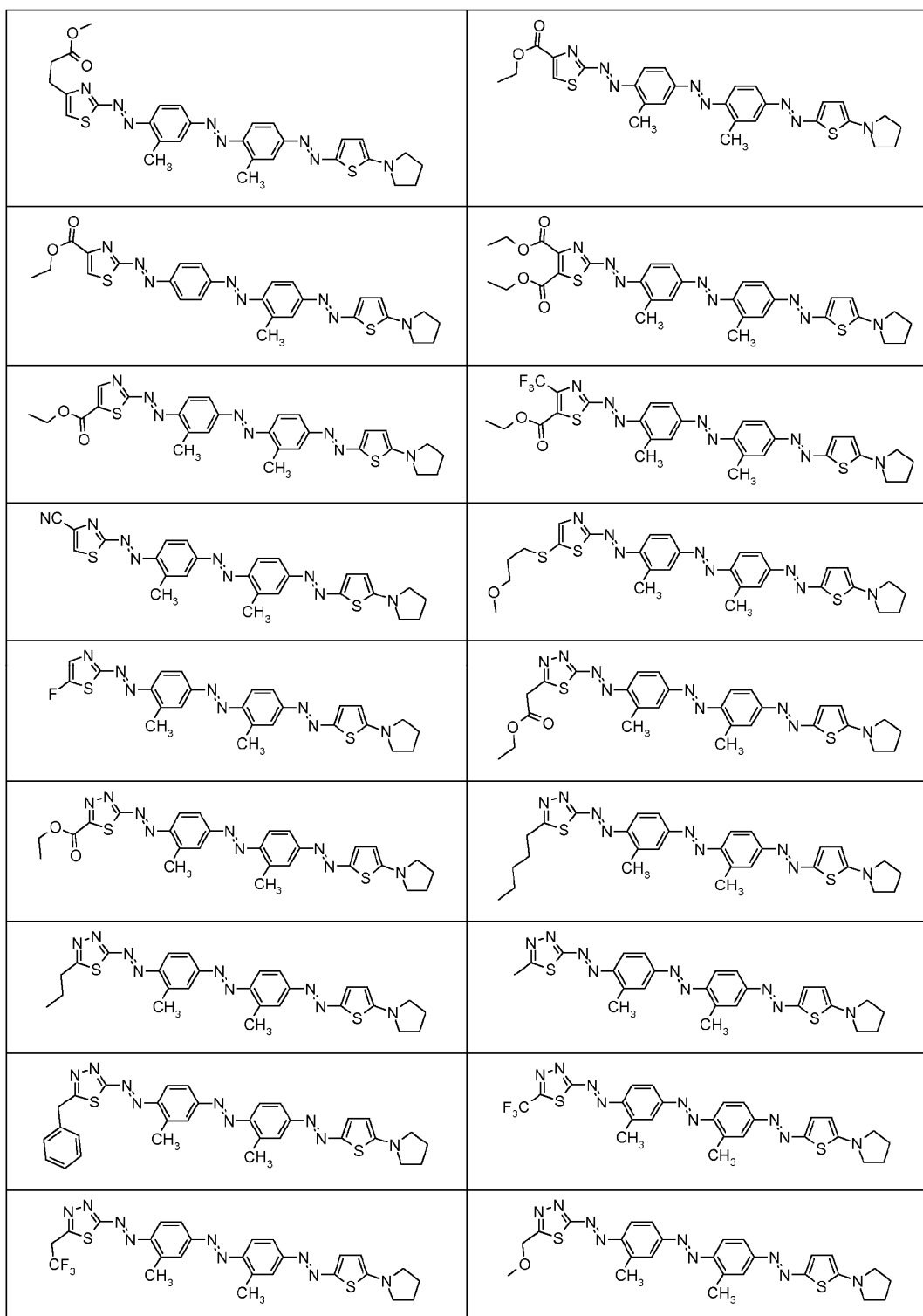


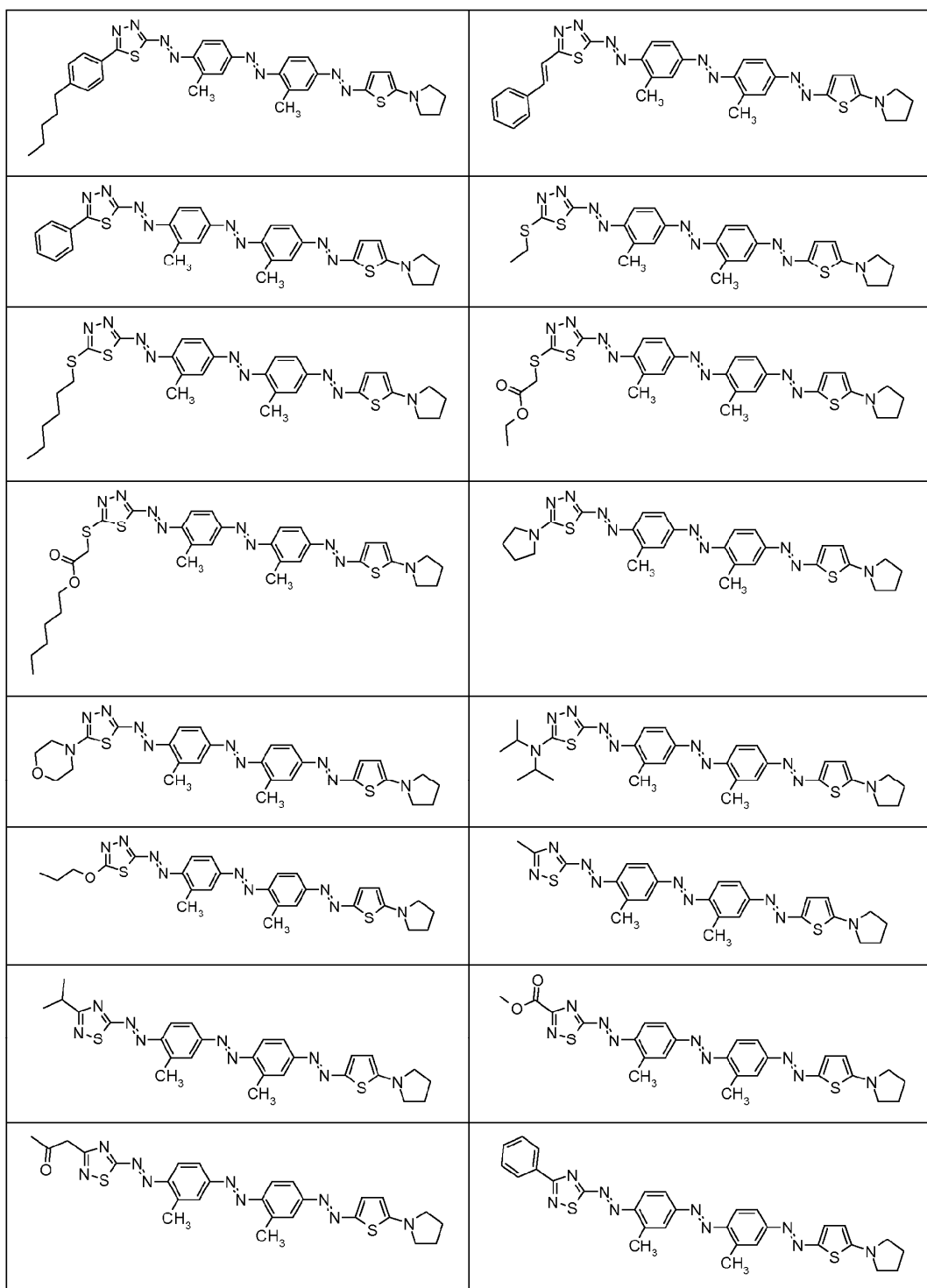
en donde R₂₁ es F, CF₃ o CN está excluido.

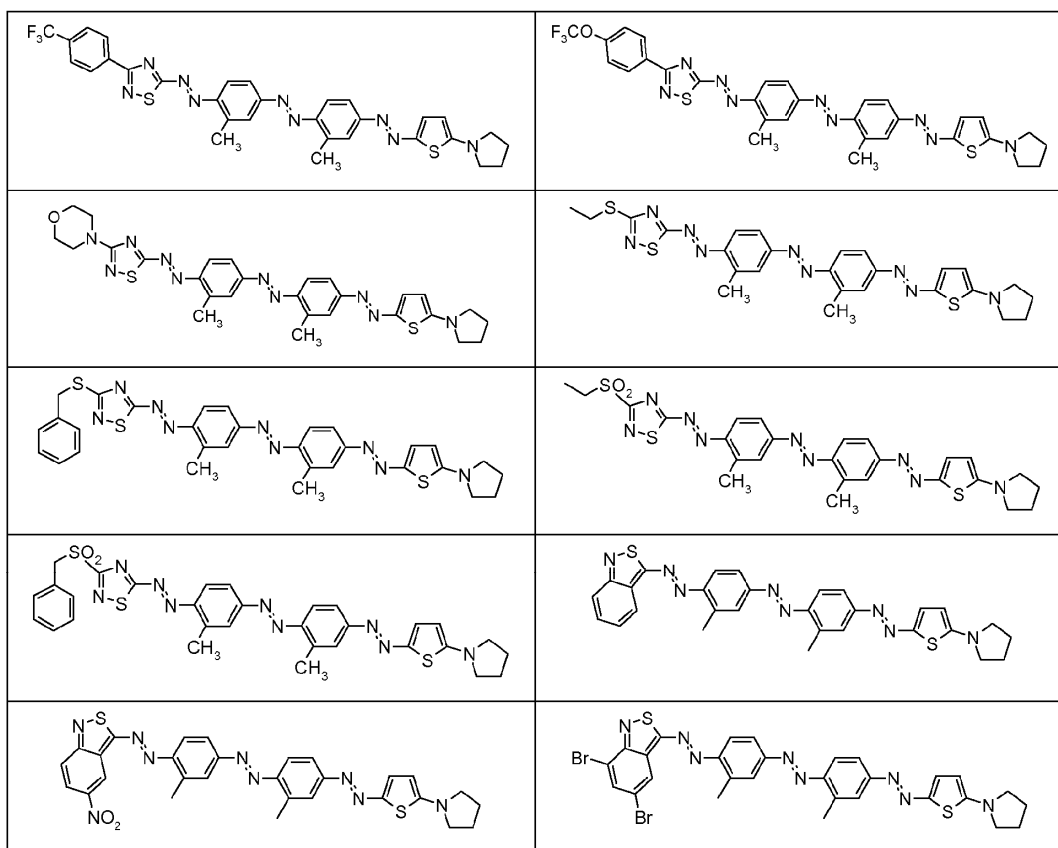
Preferiblemente, al menos uno de Ar₂ y Ar₃ de fórmula B11 es 1,4-naftileno.

Algunos ejemplos para los colorantes dicroicos azules novedosos son los compuestos enumerados a continuación:









5 Los siguientes ejemplos se incluyen solo con fines ilustrativos y no deben interpretarse como limitantes del alcance de las reivindicaciones. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso. Durante la noche denota un período de tiempo de aproximadamente 12 a 15 horas; la temperatura ambiente indica un rango de temperatura de 18-23°C; de manera similar, las condiciones ambientales, que también implican presión atmosférica.

Abreviaturas:

NBS N-bromosuccinimida

THF tetrahidrofurano

TBME tert-butil metil éter

10 NMP N-metilpirrolidona

Peso molecular Mn (promedio en número)

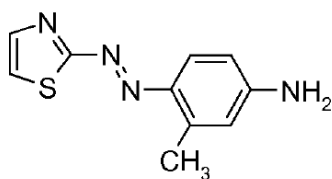
Peso molecular de Mw (promedio en peso)

PDI polidispersidad

Ejemplo 1

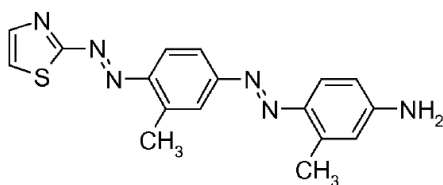
15 Compuesto 1a: Se disuelven 10 partes de 2-amino-tiazol en 100 partes de HCl (32%). Se agregan 100 partes de hielo y 7 partes de nitrito de sodio en pequeñas porciones. Después de agitar durante 3 horas a -5°C a 0°C, se añaden 0.5 partes de ácido sulfámico.

20 Posteriormente, se añaden 11 partes de m-toluidina, y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 0-5°C, seguido de la adición de 40 partes de cloruro de sodio y una agitación adicional durante 2 horas. El precipitado se filtra y se lava con 400 partes de una solución acuosa al 20% de cloruro de sodio. La torta del filtro se suspende entonces en 500 partes de agua ligeramente alcalina (sosa), se filtra, se lava hasta neutralidad y se seca al vacío a 50°C. Se obtienen 9.5 partes del compuesto 1a.



(Compuesto 1a)

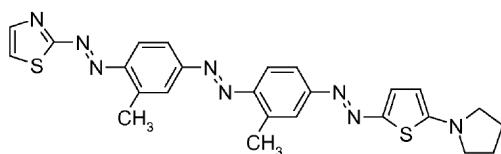
- 5 Compuesto 1b: Se disuelven 4.36 partes del compuesto 1a en 88 partes de THF. Se añaden 2.9 partes de solución de ácido tetrafluorobórico (50% en agua), seguido de 2.8 partes de nitrito de tert-butilo en 1 minuto a 15°C. Después de agitar durante 1.5 horas a 15°C, el precipitado se filtra y se lava con tert-butil metil éter. La torta del filtro se agrega a continuación a una solución de 2.4 partes de m-toluidina en 70 partes de metanol. Después de 60 minutos se agregan 6 partes de una solución aq.4N de acetato de sodio y luego 30 partes de metanol. La suspensión de color rojo oscuro se agita durante la noche y se filtra, y el residuo se lava con 200 partes de metanol y se seca a 60°C. Se obtienen 2.2 partes de un polvo oscuro (compuesto 1b).



(Compuesto 1b)

10 Compuesto 1c:

1. A) Se disuelven 1.1 partes del compuesto 1b en 25 partes de N-metilpirrolidona, y la solución se enfría a 0-5°C. Se agrega gota a gota 1 parte de ácido nitrosulfúrico (40% en ácido sulfúrico) en 5 minutos, dando como resultado una suspensión marrón oscuro (A) que se agita durante 1 hora.
- 15 2. B) 0.55 partes de 2-pirrolidino-tiofeno (preparado a partir de 2-bromotiofeno y pirrolidina) se disuelven en 30 partes de una solución metanólica de acetato de sodio (0.625 molar), y la solución se enfría a 0-5°C, seguida por la adición de suspensión (A) en 5 minutos. La suspensión resultante se agita durante 2 horas a 0-5°C y luego se diluye con 25 partes de agua. Después de la filtración, el producto bruto se lava con agua y se seca a vacío a 50°C. 1.15 partes del compuesto 1c se purifican adicionalmente por cromatografía en columna (sílice, tolueno/acetato de etilo).

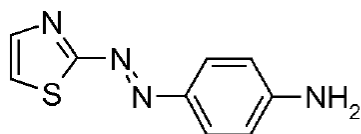


(Compuesto 1c)

20 Ejemplo 2

Compuesto 2a:

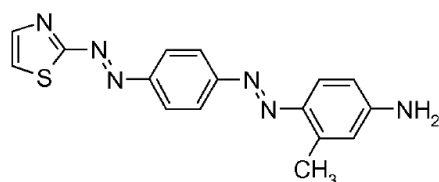
1. A) 15 partes de 2-amino-tiazol se disuelven en HCl (37%), se añaden 35 partes de hielo, seguido de 38 partes de una solución 4N de nitrito de sodio. Después de 1.5 horas a -5°C a 0°C, se añaden 0.5 partes de ácido sulfáminico (solución A).
- 25 2. B) 38 partes de fenilamino-N-metanosulfonato sódico (82%) se disuelven en 200 partes de agua, y la solución se enfría a 0°C (solución B). La solución A se agrega lentamente en 0.5 horas a la solución B; el pH se mantiene entre 8.5 y 9 al agregar hidróxido de sodio (30%). Después de agitar durante 3 horas a 5°C, la suspensión marrón rojiza se filtra y se lava con salmuera (15%). La torta del filtro se transfiere luego a 500 partes de una solución 1N de hidróxido sódico, se agita durante 1 hora a 70°C y se mantiene durante la noche a temperatura ambiente. El precipitado se filtra,
- 30 se lava con 800 partes de agua y se seca. Se obtienen 17.3 partes del compuesto 2a.



(Compuesto 2a)

5
10
15
20
25

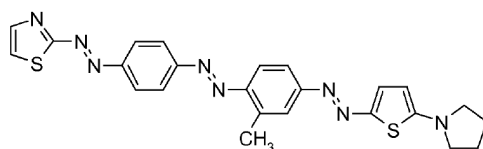
Compuesto 2b: 15.3 partes del compuesto 2a se disuelven en 200 partes de NMP, y la solución se enfría a 0°-5°C. Se añaden gota a gota 24 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) y se centrifuga durante 1.5 horas a 0-5°C. La solución resultante se agrega a una solución de 8 partes de m-toluidina en 200 partes de metanol a 0°C con agitación. La agitación se continúa durante la noche a una temperatura finalmente elevada a 15°C. El pH se eleva posteriormente a 12 mediante la adición de 50 partes de hidróxido de sodio (30%), mientras que la temperatura se mantiene a 20°C mediante la adición de hielo. Después de la adición de 400 partes de agua, se forma un precipitado pegajoso que se filtra y luego se disuelve en acetato de etilo. La solución se seca sobre sulfato de sodio y se evapora a sequedad. Después de la cromatografía en columna (gel de sílice, tolueno/acetato de etilo), se obtienen 2.7 partes del compuesto puro 2b.



(Compuesto 2b)

15
20
25

Compuesto 2c: Se disuelven 2.7 partes del compuesto 2b en 50 partes de NMP, la solución se enfría a 0-5°C, y se agregan gota a gota 2.6 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 5 minutos. Después de agitar durante 1.5 horas a 0-5°C, la solución se agrega lentamente a una solución enfriada (0°C) de 1.3 partes de 2-pirrolidino-tiofeno en 50 partes de NMP y 5,5 partes de hidróxido de sodio (30%). Después de agitar durante 30 minutos, el pH se eleva a 7 añadiendo 1.5 partes de hidróxido de sodio (30%). La mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 5°C, se diluye con 75 partes de agua y se filtra. La torta del filtro se lava con agua y luego se suspende en 300 partes de metanol y se agita durante 4 horas a temperatura ambiente. Después de filtrar, enjuagar con metanol y secar al vacío, se obtienen 2.5 partes del compuesto 2c.

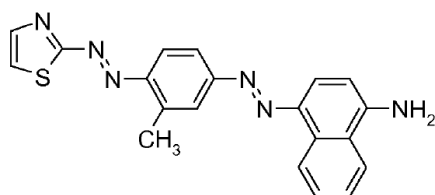


(Compuesto 2c)

Ejemplo 3

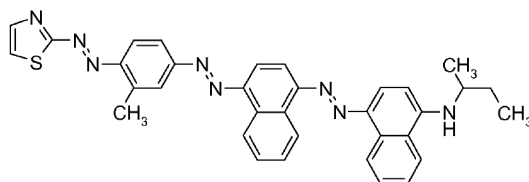
25

Compuesto 3a: Se disuelven 9.4 partes del compuesto 1a (Ejemplo 1) en 180 partes de NMP, y la solución se enfría a 0-5°C. Se añaden gota a gota 13.7 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 20 minutos. La suspensión marrón resultante se agita durante 1 hora a 0-5°C y luego se agrega a una solución de 6.15 partes de 1-naftilamina en 150 partes de metanol. Después de agitar durante 2 horas a 0-5°C, se agregan gota a gota 26 partes de hidróxido de sodio (30%) en 10 minutos, seguido de 110 partes de agua. El precipitado se filtra, se lava con 500 partes de agua y se seca a 50°C. El producto bruto (19.3 partes) se suspende en 500 partes de agua, se agita durante 2 horas, se filtra, se lava con 500 partes de agua y se seca al vacío a 50°C durante 18 horas: 12.6 partes del compuesto 3a.



(Compuesto 3a)

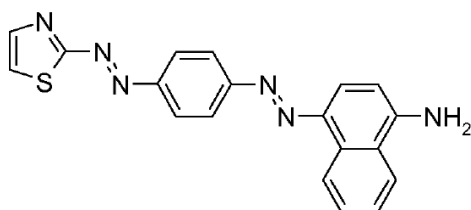
- 5 Compuesto 3b: 22.2 partes del compuesto 3a se disuelven en 220 partes de NMP y la solución se enfría a 0°. Se añaden gota a gota 19 partes de ácido nitrosilsulfúrico en 10 minutos y se agita durante 2 horas. Se añaden 12 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno y se agita durante 3 horas a 5°C, se agregan 220 partes de agua y el pH se eleva a 7-8 mediante la adición de 30 partes de hidróxido sódico (30%). El precipitado se filtra, se lava con 1000 partes de agua y se seca a 50°C. Se obtienen 28.1 partes de producto bruto 3b que se recristaliza en tolueno/2-propanol.



(Compuesto 3b)

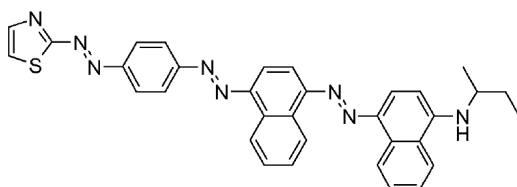
Ejemplo 4

- 10 Compuesto 4a: Se disuelven 9 partes del compuesto 2a (ejemplo 2) en 180 partes de NMP, y la solución se enfría a 0-5°C. Se añaden gota a gota 14.5 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) y se agita durante 1 hora a 0-5°C. Se añaden 6.4 partes de 1-naftilamina (disuelta en 180 partes de metanol, enfriadas a 0°-5°C) en 5 minutos, y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas a 0°-5°C. Se añaden gota a gota 28 partes de hidróxido de sodio 2N en 15 minutos, seguido de 350 partes de agua. El precipitado se filtra, se lava a fondo con agua y se seca a 50°C: 11.8 partes de compuesto 4a.



(Compuesto 4a)

- 15 Compuesto 4b: Se disuelven 14.4 partes de compuesto 4a en 290 partes de NMP, y la solución se enfría a 0-5°C. Se añaden gota a gota 12.7 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 10 minutos y se agita durante 2.5 horas a 0-5°C. Se añaden 8 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno. Después de añadir 100 partes de hidróxido de sodio 2N y posteriormente 80 partes de agua, el precipitado se filtra y se lava con 1000 partes de agua. La torta del filtro se suspende en 700 partes de metanol y se agita durante la noche a temperatura ambiente. Después de la filtración, el residuo se lava con 1000 partes de metanol y se seca a 50°C: 17.8 partes de producto crudo. La recristalización en tolueno/2-propanol produce 13 partes de compuesto 4b puro.
- 20



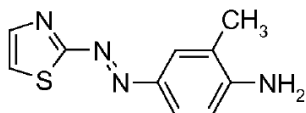
(Compuesto 4b)

Ejemplo 5

- 25 Compuesto 5a: Se disuelven 10 partes de 2-amino-tiazol en 100 partes de HCl (32%). Luego, se agregan 100 partes de hielo y 7 partes de nitrito de sodio en pequeñas porciones y se agita durante 3 horas a -5° a 0°C. Se agregan 0.5 partes de ácido sulfaminico.

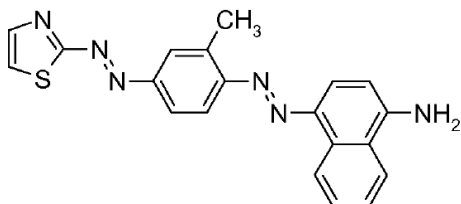
- 30 Posteriormente, se añaden 11 partes de o-toluidina, y la mezcla de reacción se agita durante la noche a 0°C hasta la temperatura ambiente. Después de añadir 40 partes de cloruro de sodio y agitar adicionalmente durante 3 horas, el precipitado se filtra. La torta de filtro se suspende luego en 250 partes de agua, el pH se eleva a 8,5 añadiendo 22

- partes de hidróxido de sodio 2N. La masa resultante se suspende en 250 partes de diclorometano, se agita a temperatura ambiente durante 2 horas, se filtra y se lava con más diclorometano (solución naranja). El residuo luego se suspende en 400 partes de hidróxido de sodio 4N, se agita a temperatura ambiente y se filtra. La torta del filtro se disuelve en diclorometano, y la solución naranja se seca sobre sulfato de sodio. Las soluciones combinadas de diclorometano naranja se purifican sobre gel de sílice y se evaporan a sequedad. Después de secar a vacío a 50°C, se obtienen 3.9 partes de un polvo de color naranja (compuesto 1a).



(Compuesto 5a)

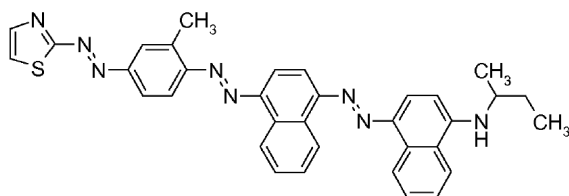
Compuesto 5b: Procediendo con el compuesto 5a en analogía con el ejemplo 3 (compuesto 3a) se produce el compuesto 5b:



(Compuesto 5b)

10

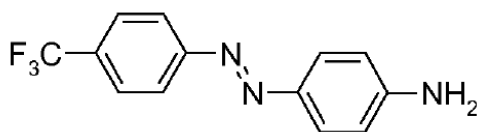
Compuesto 5c: Procediendo como en el ejemplo 3 pero usando el compuesto 5b en lugar del compuesto 3a se produce el colorante 5c:



(Compuesto 5c)

Ejemplo 6

- 15 Compuesto 6a: Se añaden 75 partes de nitrito sódico 4N durante 50 minutos a una suspensión de 48.6 partes de 4-trifluorometil-anilina en 190 partes de HCl 1 N y 560 partes de hielo y se agita durante 2 horas a 5°C. Se agregan 0.5 partes de ácido sulfámico y la solución se filtra. La solución filtrada se agrega gota a gota a una solución enfriada (5°C) de 60 partes de fenilamino-N-metanosulfonato de sodio y 57 partes de hidrogenocarbonato de sodio en 450 partes de agua y se agita durante 2 horas a 10°C y durante la noche a temperatura ambiente. La masa de reacción se filtra y el residuo se lava con 350 partes de salmuera (25%). El producto bruto se transfiere a 800 partes de agua caliente (70°C), se añaden gota a gota 100 partes de hidróxido de sodio (30%) en 10 minutos y se agita durante 3.5 horas a 70-75°C. La masa de reacción se filtra a 60°C, se lava neutralmente con 5000 partes de agua. El secado a 35°C al vacío produce 72.5 partes de producto amarillo anaranjado 6a.

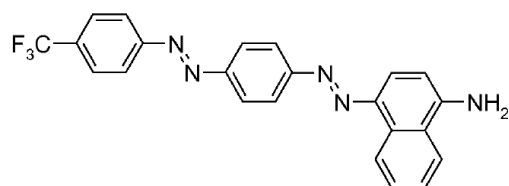


(Compuesto 6a)

- 25 Compuesto 6b:

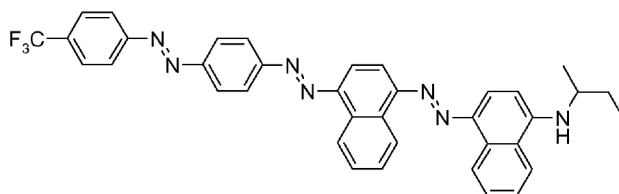
1. A) Se disuelven 10.6 partes del compuesto 6a en 50 partes de NMP, y se añaden al mismo 50 partes de HCl 2N. Después de enfriar a 0-5°C, se agregan gota a gota 10 partes de nitrito de sodio 4N en 10 minutos. La diazotación se completa con agitación durante 30 minutos a 0-5°C (solución A).

- 5 2. B) Se disuelven 5,8 partes de 1-naftilamina en 20 partes de NMP, y se añaden 20 partes de HCl 2N a la misma. La solución se enfría a 5°C, y la solución A se agrega durante 5 minutos y se agita durante 1 hora a 5-7°C. La mezcla de reacción se filtra, y el residuo se transfiere a un vaso de precipitados y se suspende en agua ligeramente alcalina (500 partes). Después de la filtración, el residuo se lava neutralmente con agua y se seca a vacío a 50°C. El producto bruto (12.2 partes) se recristaliza (tolueno/hexano): 7.1 partes de compuesto puro 6b.



(Compuesto 6b)

- 10 Compuesto 6c: 62 partes del compuesto 6b se disuelven en 1400 partes de NMP y la solución se enfría a 0°C. Se añaden gota a gota 47 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 10 minutos y se agita durante 1.5 horas a 0°C. Se añaden 29.7 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno, y la agitación se continúa durante 1.5 horas a 0-5°C. Luego se añaden gota a gota 275 partes de acetato de sodio 4N en 15 minutos. Después de agitar durante 45 minutos a 5°C, se agregan 300 partes de agua en 15 minutos. Después de agitar durante 1 hora a 10-15°C, la masa de reacción se filtra. El residuo se lava con 2000 partes de agua/metanol (1:1) y luego con 2000 partes de agua. La torta del filtro se transfiere a un vaso de precipitados y se agita durante 1 hora con 1400 partes de metanol. Después de la filtración, la torta del filtro se lava con 1200 partes de metanol y se seca a vacío a 50°C: 74 partes del compuesto 6c.



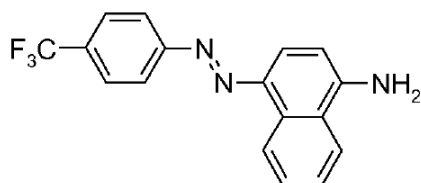
(Compuesto 6c)

Ejemplo 7

- 20 Compuesto 7a: Se añaden 8.1 partes de 4-trifluorometil-anilina a 75 partes de HCl 2N. Se añaden 13 partes de nitrito de sodio 4N en 30 minutos, y la diazotación se completa mediante agitación a 5°C durante 1 hora (solución A).

Se disuelven 7.4 partes de 1-naftilamina en 75 partes de etanol, y se añaden 75 partes de agua. Después de enfriar a 0-5°C, se agrega la solución A en 10 minutos. Después de 1 hora a 0-5°C, se añaden 50 partes de acetato de sodio 4N y la temperatura se eleva a temperatura ambiente. Se añaden 120 partes de agua, la mezcla de reacción se filtra y el residuo se lava con 750 partes de agua y se seca a 50°C. Se obtienen 14.9 partes de producto 7a.

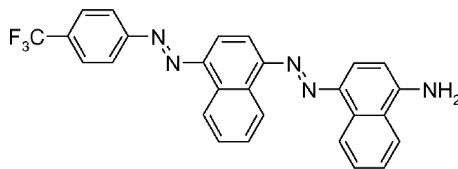
25



(Compuesto 7a)

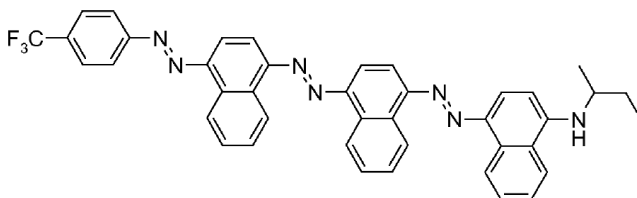
Compuesto 7b: Se disuelven 4.8 partes del compuesto 7a en 120 partes de THF, la solución se enfría (0-5°C) y se agregan 3 partes de ácido tetrafluorobórico (50%). Se añaden gota a gota 2.7 partes de tert-butilnitrito en 1 minuto y el resultante se agita durante 2 horas a 0-15°C. El precipitado resultante se filtra y se lava con 60 partes de dietiléter.

La torta de filtración húmeda se transfiere a una solución enfriada (5°C) de 2.2 partes de 1-naftilamina en 80 partes de metanol y la mezcla se agita durante 1 hora a 5-15°C. El precipitado se filtra, se lava con 150 partes de metanol y se seca a vacío: 2.94 partes del compuesto 7b.



(Compuesto 7b)

- 5 Compuesto 7c: Se disuelven 2.94 partes del compuesto 7b en 60 partes de NMP. Se añaden 2.0 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 2 minutos a la solución enfriada (0-5°C). Se añaden 30 partes adicionales de NMP a la masa de reacción viscosa. Después de 1 hora a 0-5°C, se agregan 1.25 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno, y después de una hora adicional a 0-5°C, se mezclan 10 partes de acetato de sodio 4N y posteriormente 150 partes de agua. adicional. La reacción de acoplamiento se completa mediante agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. El precipitado se filtra, se lava con 150 partes de agua y se seca a vacío a 50°C: 3.71 partes de producto bruto 7c que se puede purificar por cromatografía en columna (sílice, hexano/tolueno) y recristalización (tolueno/hexano).

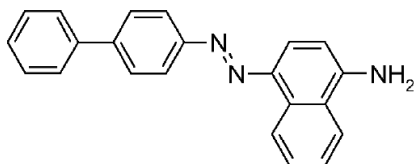


(Compuesto 7c)

Ejemplo 8

- 15 Compuesto 8a: Se suspenden 20.4 partes de 4-aminobifenilo en 400 partes de HCl 2N, y la suspensión se enfría a 5°C. Se agregan 31.2 partes de nitrito de sodio en 1 hora. Después de 2 horas a 5°C, la solución se filtra (solución A).

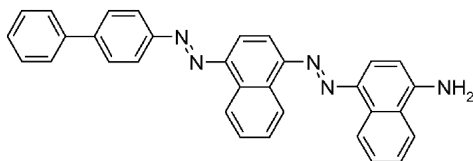
- 20 Se disuelven 17.2 partes de 1-naftilamina en 480 partes de agua/etanol (1:1) y la solución se enfría a 0-5°C. La solución A se agrega luego en 20 minutos, lo que conduce a una mezcla de reacción viscosa que se diluye con 200 partes de agua/etanol. Después de 1 hora a 0-5°C, se agregan 160 partes de acetato de sodio 4N y la temperatura se eleva a temperatura ambiente. La agitación a temperatura ambiente se continúa durante la noche. La masa de reacción se filtra y la torta del filtro se suspende en 1500 partes de agua. Al agregar hidróxido de sodio 4N, el pH se eleva a 8-9. El precipitado se filtra, se lava con agua y se seca a 50°C: 33.75 partes del compuesto 8a.



(Compuesto 8a)

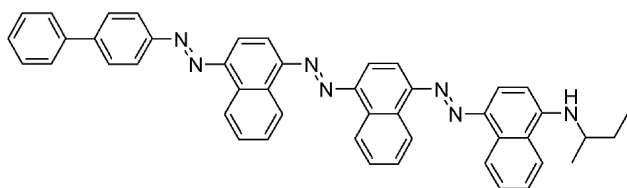
Compuesto 8b: 21.0 partes del compuesto 8a se disuelven en 450 partes de sulfolano, se añaden 20.8 partes de ácido nitrosilsulfúrico en 30 minutos, y la mezcla de reacción se agita durante 2 horas a 18-20°C (solución A).

- 25 Se disuelven 9.3 partes de 1-naftilamina en 260 partes de agua/etanol (1:1). La solución se enfría a 0-5°C y se agrega la solución A en 20 minutos. Después de 1 hora a 0-5°C, se añaden 80 partes de acetato de sodio 4N y la temperatura se eleva a temperatura ambiente. El precipitado formado se filtra y se lava con 500 partes de etanol/agua (1:1) y luego con 1000 partes de agua. La torta del filtro se suspende en 1000 partes de metanol, y la suspensión se agita durante 1 hora a temperatura ambiente. Después de la filtración, se obtienen 22.6 partes de un polvo negro (compuesto 8b).



(Compuesto 8b)

5 Compuesto 8c: Se disuelven 7.4 partes del compuesto 8b en 75 partes de NMP, y la solución se enfría a 0-5°C. Se añaden gota a gota 4.9 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 7 minutos mientras la temperatura se mantiene a 5°C. Después de agitar durante 15 minutos a 5°C, se añaden 3 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno y se continúa la agitación durante 4 horas a 10°C. Después de la filtración, el residuo se lava con 100 partes de 2-propanol/agua (1:1) y se seca a vacío a 50°C: 8.9 partes del compuesto 8c.

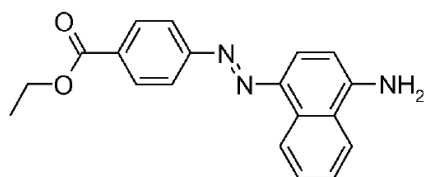


(Compuesto 8c)

Ejemplo 9

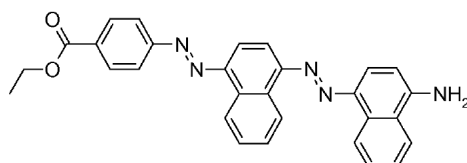
10 Compuesto 9a: Se suspenden 8.3 partes de éster etílico del ácido 4-amino-benzoico en 75 partes de HCl 2N. Después de enfriar a 5°C, se agregan 13 partes de nitrito de sodio 4N en 30 minutos. Después de una agitación adicional durante 1 hora a 5°C, se añaden 0.5 partes de ácido sulfámico (solución A).

15 Se disuelven 7.4 partes de 1-naftilamina en 75 partes de etanol, se añaden 75 partes de agua, se enfría la suspensión a 0-5°C y se agrega la solución A durante 1 hora. La masa de reacción cada vez más viscosa se diluye mediante la adición de 50 partes de etanol, 20 partes de DMF y 100 partes de agua. Después de 1 hora a 0-5°C, se añaden 50 partes de acetato de sodio 4N y la temperatura se eleva a temperatura ambiente. Luego se agregan 300 partes de agua y la masa de reacción se filtra. El residuo se lava con 750 partes de agua y se seca a 50°C: 16.4 partes de compuesto 9a.



(Compuesto 9a)

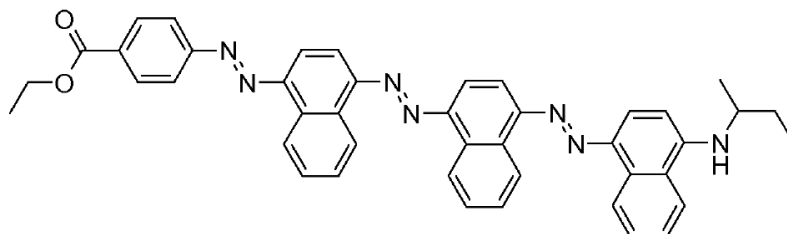
20 Compuesto 9b: 11.4 partes del compuesto 9a se disuelven en 250 partes de THF. Después de enfriar a 0-5°C, se añaden 7.2 partes de ácido tetrafluorobórico (50%) y posteriormente 6.4 partes de nitrito de tert-butilo. Después de 2 horas a 0-15°C, el residuo se filtra y se lava con 150 partes de dietiléter. La torta de filtración húmeda se transfiere a una solución enfriada (5°C) de 5.2 partes de 1-naftilamina en 200 partes de metanol. Después de 1 hora a 5-15°C, la mezcla de reacción se filtra y el residuo se lava con 300 partes de metanol y se seca a vacío a 50°C: 12.5 partes del compuesto 9b.



(Compuesto 9b)

25

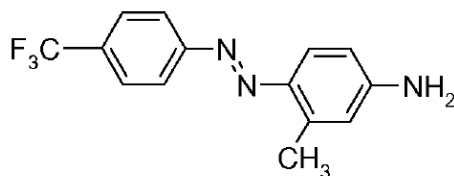
- 5 Compuesto 9c: Se disuelven 6.25 partes del compuesto 9b en 130 partes de NMP, y la solución se enfría a 0-5°C. Se añaden 4.2 partes de ácido nitrosilsulfúrico (40%) en 2 minutos. Después de agitar durante 1 hora a 0-5°C, se agregan 2.63 partes de 1-(N-2-butilamino)-naftaleno. Después de 1 hora a 0-5°C, se añaden 30 partes de acetato de sodio 4N, seguido de 30 partes de agua. Después de 1 hora de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra, y el residuo se lava con 300 partes de agua y se seca a vacío a 50°C: 7.61 partes de producto bruto 9c. La purificación de 9c se lleva a cabo por cromatografía en columna (sílice, tolueno/acetato de etilo).



(Compuesto 9c)

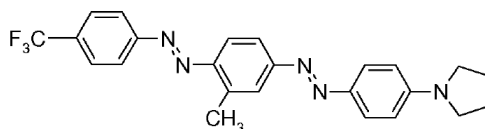
Ejemplo 10

- 10 Compuesto 10a: Se suspenden 16.1 partes de 4-trifluorometil-anilina en 125 partes de HCl 2N a 0°C, y se agregan 25 partes de nitrito sódico 4N a una velocidad de 3 partes por minuto. Después de 2 horas de agitación a 0°C, se agrega 1 parte de ácido sulfámico. Después de la filtración, la solución amarilla resultante se agrega en 45 minutos a una solución de 22.3 partes de m-tolilamino-N-metanosulfonato de sodio en 200 partes de agua (pH 9). El pH se mantiene a 9 mediante la adición de carbonato de sodio 1 M (total: 152 partes). Después de agitar durante 4 horas a 0-5°C, se añaden 100 partes de NaOH (30%) y la mezcla de reacción se agita a 45-50°C durante 6 horas. El precipitado se filtra, se lava con 1000 partes de agua y se seca a vacío a 60°C: 26.2 partes de compuesto 10a.
- 15



(Compuesto 10a)

- Compuesto 10b: Se suspenden 40 partes del compuesto 10a en 350 partes de ácido acético y se añaden gota a gota 31.7 partes de ácido nitrosilsulfúrico a 10°C en 15 minutos. La agitación se continúa durante 1 hora a 5°C (solución A).
- 20 Se disuelven 14.7 partes de fenil-pirrolidina en 180 partes de ácido acético. Luego se añaden 26.5 partes de acetato de sodio, y después de enfriar a 0°C, se agrega la solución A en 10 minutos. La temperatura se mantiene a 0-5°C al agregar hielo. Después de 1 hora a 5-10°C, se añaden gota a gota 100 partes de NaOH 1N. El precipitado se filtra después de 10 minutos, se lava primero con 800 partes de 2-propanol/agua (1:1) y luego con 600 partes de 2-propanol helado y se seca al vacío a 50°C: 42 partes de producto crudo 10b que se recrystallizan en tolueno/2-propanol.



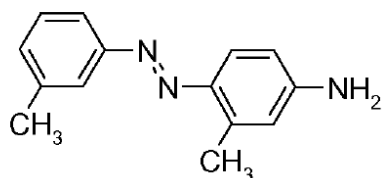
(Compuesto 10b)

25

Ejemplo 11

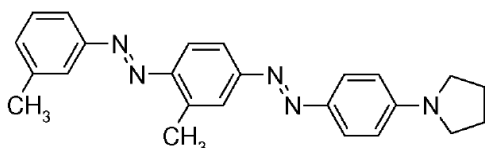
- Compuesto 11a: Se disuelven 10.7 partes de m-toluidina en 125 partes de HCl 2N. La solución se enfría a 0°C y se agregan 25 partes de nitrito de sodio 4N en 10 minutos. La diazotación se completa con agitación durante 1 hora (solución A).
- 30 Se disuelven 10.7 partes de m-toluidina en 250 partes de metanol. Se añaden 26 partes de trihidrato de acetato de sodio, seguido de solución A gota a gota en 5 minutos. Después de agitar a 5-10°C durante 2 horas, el metanol se

- 5 evapora al vacío, el residuo se filtra y se lava con agua. La torta del filtro se disuelve en 500 partes de tolueno, la fase de tolueno se separa de la fase acuosa y se seca sobre sulfato de sodio. La solución de tolueno seca se filtra sobre sílice y se evapora. El aceite rojo oscuro resultante se disuelve en 30 partes de tolueno y después de añadir 200 partes de cristales de n-hexano comienzan a formarse. Después de filtrar, lavar con n-hexano y secar a vacío a 50°C, se obtienen 12 partes de compuesto 11a.



(Compuesto 11a)

- 10 Compuesto 11b: Se disuelven 4 partes del compuesto 11a en 60 partes de NMP y se añaden 5.6 partes de ácido nitrosulfúrico (40%) a 0-5°C. Después de agitar durante 1 hora a esta temperatura, se añaden 2.7 partes de fenil-pirrolidina y se continúa la agitación a 0-5°C durante la noche. A continuación, el pH se eleva a 7-8 mediante la adición de 50 partes de NaOH 2N, el residuo se filtra, se lava con 500 partes de agua y se seca a 50°C: 4.5 partes del compuesto 11b. El producto bruto se recrystaliza en tolueno/hexano.

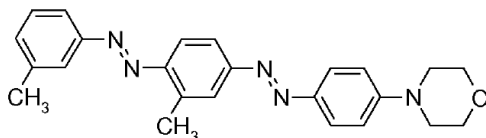


(Compuesto 11b)

Ejemplo 12

- 15 Compuesto 12a: 4 partes del compuesto 11a se disuelven en 60 partes de NMP, se añaden 5.6 partes de ácido nitrosulfúrico (40%) a 0-5°C, y la diazotación se completa mediante agitación a 0-5°C para 1 hora (solución A).

- 20 Se disuelven 9.2 partes de trihidrato de acetato de sodio en 180 partes de metanol/agua (3:1) y se añaden 2.9 partes de fenil-morfolina. Después de enfriar a 0-5°C, se agrega la solución A lentamente. Después de agitar de 0°C a temperatura ambiente durante la noche, el pH se eleva a 7-8 mediante la adición de 50 partes de NaOH 2N. El precipitado se filtra, se lava con 500 partes de agua y se seca a 50°C: 6 partes de compuesto en bruto 12a. El producto bruto se recrystaliza en tolueno/n-hexano.



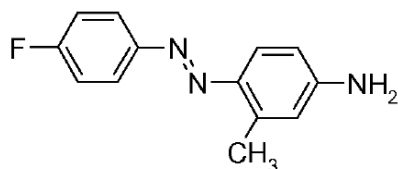
(Compuesto 12a)

Ejemplo 13

- 25 Compuesto 13a: 11.2 partes de 4-fluoroanilina se disuelven en 125 partes de HCl 2N y, después de enfriar a 0°C, se añaden 25 partes de nitrito sódico 4N a una velocidad de 3 partes por minuto. Después de agitar durante 1 hora a 0°C, se agrega 1 parte de ácido sulfámico (solución A).

Se disuelven 22,3 partes de m-tolilamino-N-metanosulfonato de sodio en 200 partes de agua a 5°C, y el pH se eleva a 9 con carbonato de sodio 1M. La solución A se agrega gota a gota dentro de los 45 minutos mientras el pH se mantiene a 9 mediante la adición de 137 partes de carbonato de sodio 1M. El acoplamiento se completa agitando durante 4 horas a 0-5°C y luego a temperatura ambiente durante la noche. Se añaden 100 partes de NaOH (30%) y

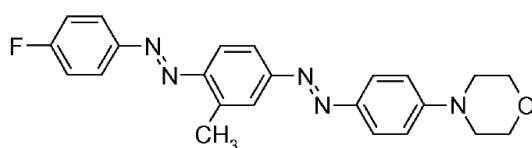
después de 45 minutos la temperatura se eleva a 45°C durante 6 horas. El precipitado se filtra, se lava con 800 partes de agua y se seca al vacío a 60°C: 21.3 partes del compuesto 13a.



(Compuesto 13a)

- 5 Compuesto 13b: 43 partes del compuesto 13a se disuelven en 500 partes de NMP. Después de enfriar a 0°C, se añaden gota a gota 59.3 partes de ácido nitrosil sulfúrico en 15 minutos. La diazotación se completa con agitación durante 2 horas a 0°C.

- 10 Se disuelven 30.5 partes de fenil-morfolina en 100 partes de NMP, se añaden 95 partes de HCl 2N, seguido de solución A en 20 minutos. Después de 1 hora a 0°C, se agregan 40 partes de trihidrato de acetato de sodio. Se añaden otras tres porciones de 40 partes de trihidrato de acetato de sodio después de una hora más cada una. Después de agitar de 0°C a temperatura ambiente, durante la noche se agregan 500 partes de agua en 30 minutos, y el precipitado se filtra y se seca. La torta del filtro se suspende en 250 partes de 2-propanol y la suspensión se agita a 75°C durante 30 minutos. Después de enfriar a 0°C, el precipitado se filtra, se lava con 2-propanol frío (0°C) y se seca al vacío a 50°C: 24 partes del compuesto 13b. El producto bruto se recrystaliza en tolueno/2-propanol.



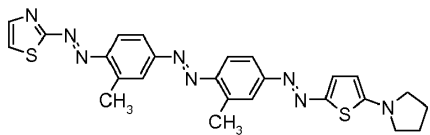
(Compuesto 13b)

15 **Ejemplo 14: Aplicación en material LC**

Se mezclan bien 1.5 partes del compuesto 1c del ejemplo 1 con 100 partes de Licrysal™ (Merck, Alemania) BL006 y aproximadamente 500 partes de diclorometano.

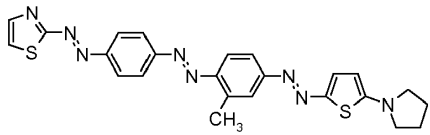
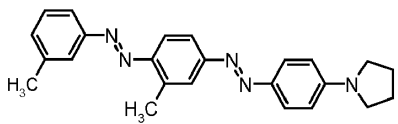
- 20 Después de eliminar el disolvente por evaporación a temperatura ambiente, la mezcla de colorante-LC se calienta por encima del punto de aclarado del material LC (140°C), y se coloca una gota del material en la abertura de una pequeña celda LC (aproximadamente 1 x 1 cm², los dos sustratos de vidrio recubiertos con poliimida frotada antiparalela, tapa de la celda de aproximadamente 5 μm) y colocados en una placa caliente a 140°C. La célula está llena de fuerzas capilares. Después de llenar la celda, se enfría suavemente a temperatura ambiente.

- 25 La relación dicroica se mide en un espectrofotómetro Agilent con la ayuda de un polarizador: la celda se coloca con la dirección de frotación de la poliimida paralela y perpendicular a la dirección de polarización del polarizador. La relación dicroica se calcula por la relación de absorbancia paralela (A_{\parallel}) y perpendicular (A_{\perp}) en la absorción máxima en el estado perpendicular: $DR = A_{\perp}/A_{\parallel}$.

	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicroica
	630 nm	$A_{\perp} = 1.94$	DR = 12.4
Una muestra recrystalizada del ejemplo 1c	630 nm	$A_{\perp} = 2.12$	DR = 13.1

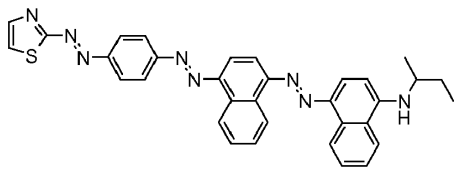
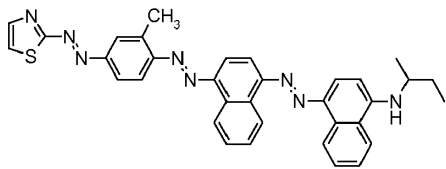
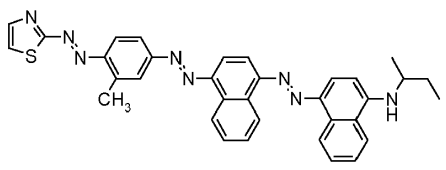
Ejemplos 15 y 16: Aplicación en material LC

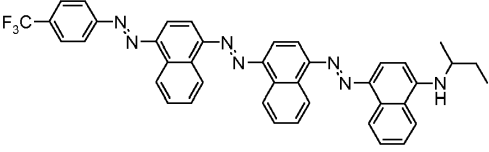
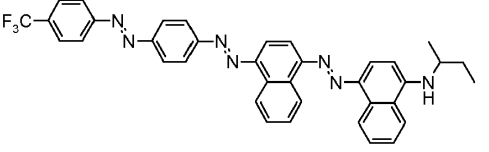
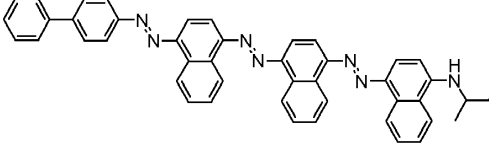
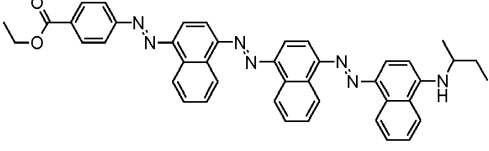
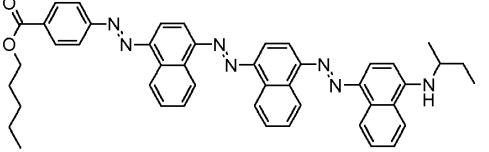
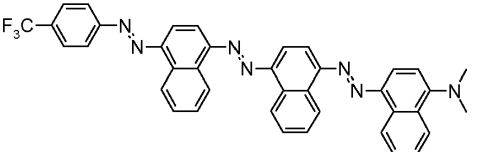
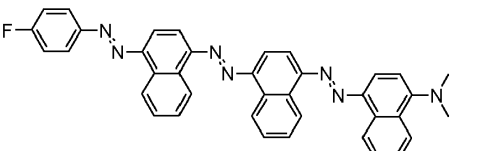
Se procede como se indica en el ejemplo 14 con los compuestos a continuación.

Estructura	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicroica
	630 nm	$A_{\perp} = 2.16$	DR = 14.3
	502 nm	$A_{\perp} = 1.87$	DR = 14.3

Ejemplos 17 a 26: Aplicación en material LC

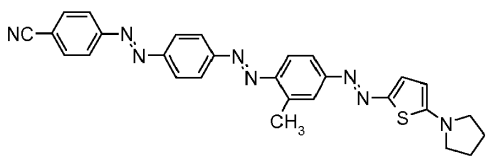
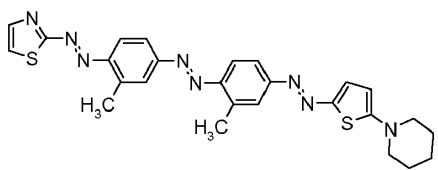
- 5 Procediendo como se indica en el ejemplo 14, pero aplicando 3 partes en lugar de 1.5 partes del colorante correspondiente como se muestra en la tabla a continuación, se han encontrado los máximos de absorción, las absorbancias máximas y las relaciones dicroicas siguientes:

Estructura	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicroica
	630 nm	2.69	12.4
	639 nm	2.55	10.8
	630 nm	2.81	11.0
	650 nm	1.79	9.9

Estructura	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicroica
			
	625 nm	3.09	13.5
	640 nm	2.72	11.3
	650 nm	2.35	10.4
	640 nm	2.29	11.1
	592 nm	1.26	9.4
	576 nm	2.05	8.1

Ejemplos 27 y 28: Aplicación en material LC

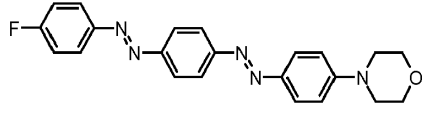
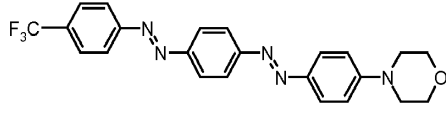
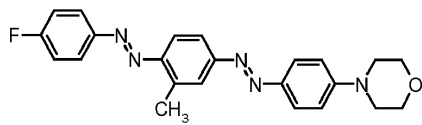
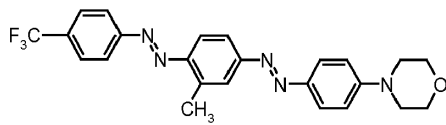
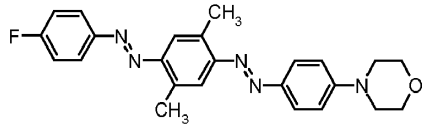
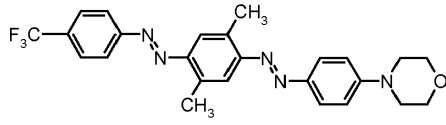
Procediendo como se indica en el ejemplo 14, pero aplicando 2 partes en lugar de 1.5 partes del colorante correspondiente como se muestra en la tabla a continuación, se han encontrado los máximos de absorción, las absorbancias máximas y las relaciones dicróicas siguientes:

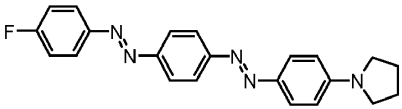
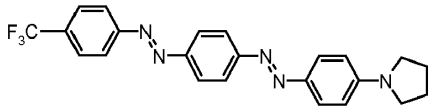
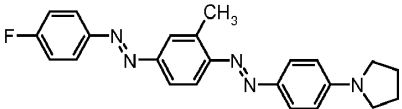
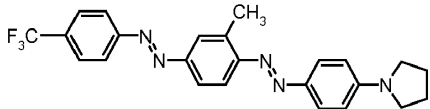
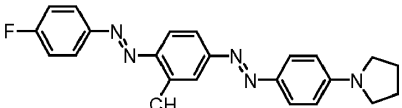
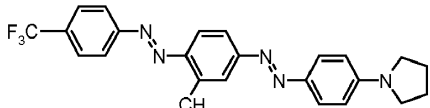
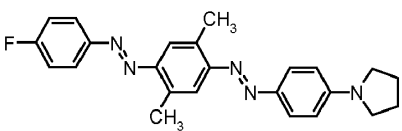
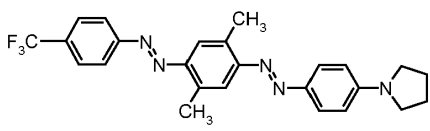
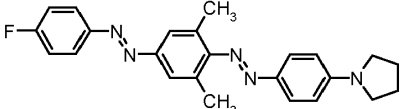
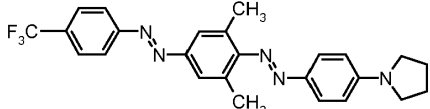
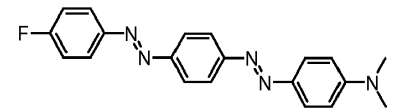
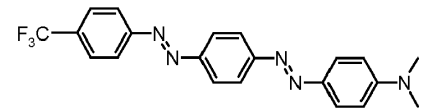
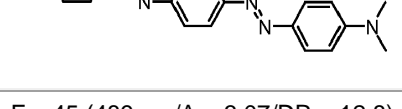
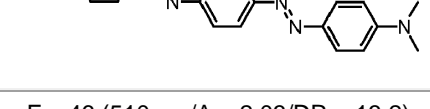
Estructura	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicróica
	610 nm	3.09	12.4
	612 nm	2.52	12.9

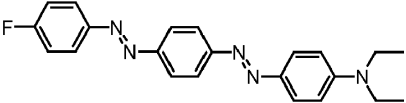
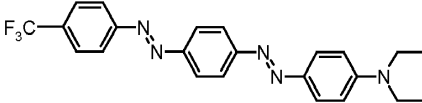
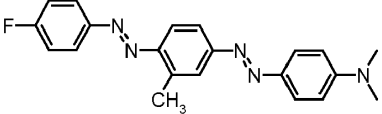
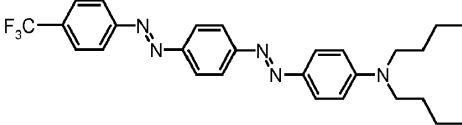
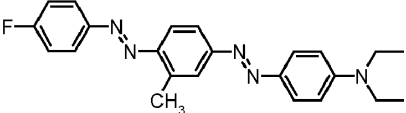
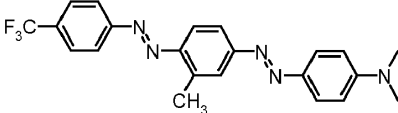
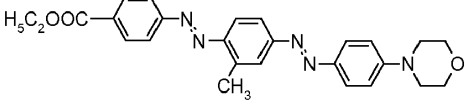
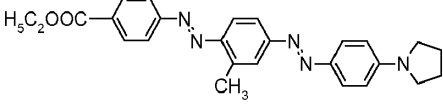
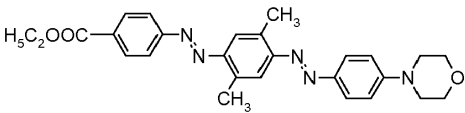
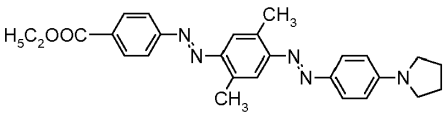
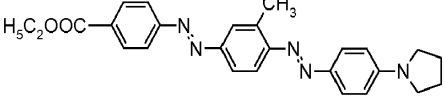
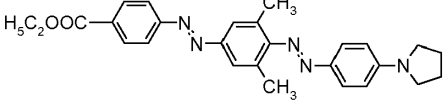
5

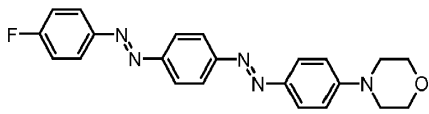
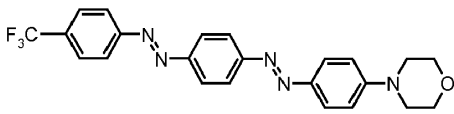
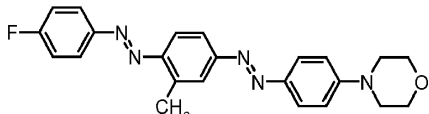
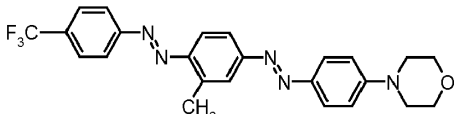
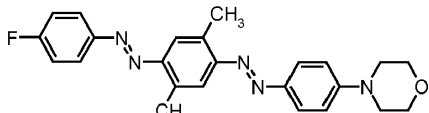
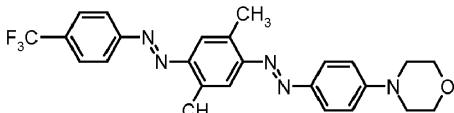
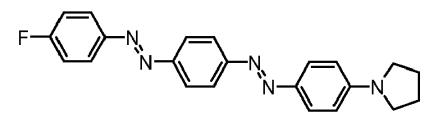
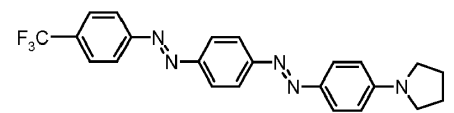
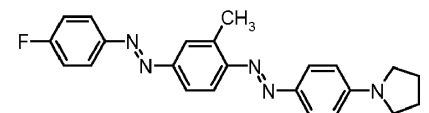
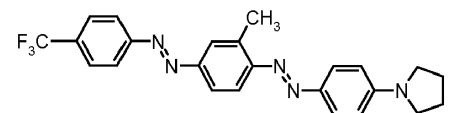
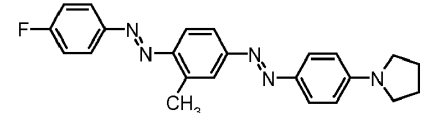
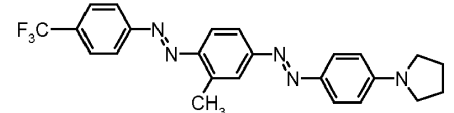
Ejemplos 29 a 88: Aplicación en material LC

Procediendo de forma análoga a los ejemplos 15 a 22 aplicando 3 partes del colorante dicróico correspondiente en 100 partes de Licrystal BL006, se han observado los siguientes máximos de absorción (nm), absorbancias máximas A y relaciones dicróicas DR (entre paréntesis) (Tabla a continuación):

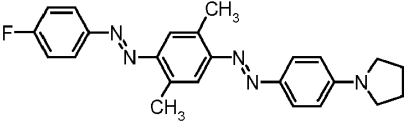
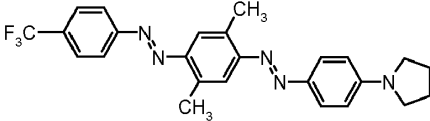
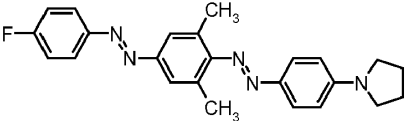
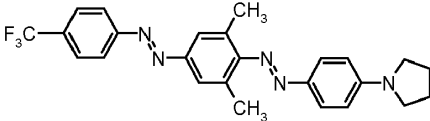
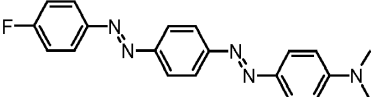
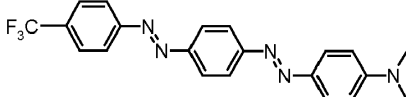
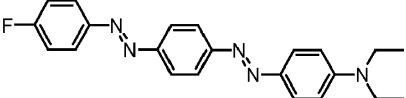
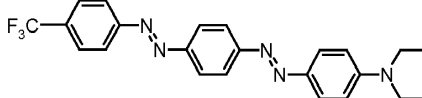
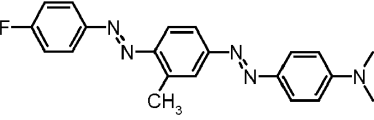
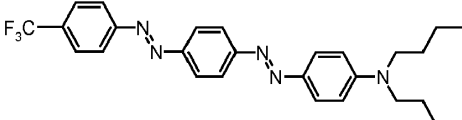
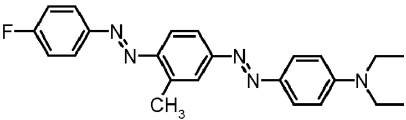
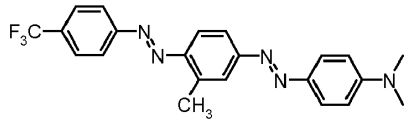
	
Ex. 29 (461 nm/A = 2.20/DR = 10.5)	Ex. 30 (474 nm/A = 1.82/DR = 11.4)
	
Ex. 31 (457 nm/A = 2.55/DR = 13.0)	Ex. 32 (468 nm/A = 2.02/DR = 10.1)
	

Ex. 33 (460 nm/A = 2.23/DR = 7.4)	Ex. 34 (475 nm/A = 1.91/DR = 10.7)
	
Ex. 35 (504 nm/A = 2.65/DR = 10.2)	Ex. 36 (526 nm/A = 2.17/DR = 13.3)
	
Ex. 37 (504 nm/A = 2.99/DR = 10.7)	Ex. 38 (525 nm/A = 2.62/DR = 12.5)
	
Ex. 39 (497 nm/A = 2.77/DR = 8.5)	Ex. 40 (523 nm/A = 2.65/DR = 13.2)
	
Ex. 41 (515 nm/A = 0.85/DR = 9.4)	Ex. 42 (527 nm/A = 2.15/DR = 7.4)
	
Ex. 43 (477 nm/A = 2.28/DR = 11.2)	Ex. 44 (495 nm/A = 1.99/DR = 11.1)
	
Ex. 45 (489 nm/A = 3.07/DR = 12.8)	Ex. 46 (510 nm/A = 2.03/DR = 13.2)
	

	
Ex. 47 (500 nm/A = 2.96/DR = 10.9)	Ex. 48 (526 nm/A = 2.42/DR = 11.0)
	
Ex. 49 (495 nm/A = 2.43/DR = 9.0)	Ex. 50 (530 nm/A = 1.32/DR = 8.1)
	
Ex. 51 (510 nm/A = 2.22/DR = 9.3)	Ex. 52 (510 nm/A = 2.14/DR = 10.4)
	
Ex. 53 (469 nm/A = 2.30/DR = 11.5)	Ex. 54 (520 nm/A = 2.52/DR = 10.7)
	
Ex. 55 (475 nm/A = 2.07/DR = 8.9)	Ex. 56 (525 nm/A = 2.65/DR = 10.4)
	
Ex. 57 (525 nm/A = 2.65/DR = 10.3)	Ex. 58 (495 nm/A = 1.99/DR = 11.1)

	
Ex. 59 (461 nm/A = 2.20/DR = 10.5)	Ex. 60 (474 nm/A = 1.82/DR = 11.4)
	
Ex. 61 (457 nm/A = 2.55/DR = 13.0)	Ex. 62 (468 nm/A = 2.02/DR = 10.1)
	
Ex. 63 (460 nm/A = 2.23/DR = 7.4)	Ex. 64 (475 nm/A = 1.91/DR = 10.7)
	
Ex. 65 (504 nm/A = 2.65/DR = 10.2)	Ex. 66 (526 nm/A = 2.17/DR = 13.3)
	
Ex. 67 (504 nm/A = 2.99/DR = 10.7)	Ex. 68 (525 nm/A = 2.62/DR = 12.5)
	
Ex. 69 (497 nm/A = 2.77/DR = 8.5)	Ex. 70 (523 nm/A = 2.65/DR = 13.2)

ES 2 661 223 T3

	
<p>Ex. 71 (515 nm/A = 0.85/DR = 9.4)</p>	<p>Ex. 72 (527 nm/A = 2.15/DR = 7.4)</p>
	
<p>Ex. 73 (477 nm/A = 2.28/DR = 11.2)</p>	<p>Ex. 74 (495 nm/A = 1.99/DR = 11.1)</p>
	
<p>Ex. 75 (489 nm/A = 3.07 / DR = 12.8)</p>	<p>Ex. 76 (510 nm/A = 2.03/DR = 13.2)</p>
	
<p>Ex. 77 (500 nm/A = 2.96 / DR = 10.9)</p>	<p>Ex. 78 (526 nm/A = 2.42/DR = 11.0)</p>
	
<p>Ex. 79 (495 nm/A = 2.43/DR = 9.0)</p>	<p>Ex. 80 (530 nm/A = 1.32/DR = 8.1)</p>
	
<p>Ex. 81 (510 nm/A = 2.22/DR = 9.3)</p>	<p>Ex. 82 (510 nm/A = 2.14/DR = 10.4)</p>

Ex. 83 (469 nm/A = 2.30/DR = 11.5)	Ex. 84 (520 nm/A = 2.52/DR = 10.7)
Ex. 85 (475 nm/A = 2.07/DR = 8.9)	Ex. 86 (525 nm/A = 2.65/DR = 10.4)
Ex. 87 (525 nm/A = 2.65/DR = 10.3)	Ex. 88 (495 nm/A = 1.99/DR = 11.1)

Ejemplos 89 y 90: Aplicación en material LC

Procediendo como se indica en el ejemplo 14, pero aplicando 2 partes en lugar de 1.5 partes del colorante correspondiente como se muestra en la tabla a continuación, se han encontrado los máximos de absorción, las absorbancias máximas y las relaciones dicróicas siguientes:

5

Estructura	Absorción máxima	Absorbancia máxima	Relación dicróica
	517 nm	2.42	11.9
	605 nm	2.96	11.7

Ejemplo 91: Negro dicróico (Mezcla)

Una mezcla de 5,0 partes de compuesto 1c (ejemplo 1), 2,0 partes de compuesto 10b (ejemplo 10) y 2,0 partes de compuesto 13b (ejemplo 13) se mezclan junto con 267 partes de Licrystal™ BL006 y aproximadamente 1200 partes de diclorometano y se aplica como se indica en el ejemplo 14. Se obtiene un tono negro neutro.

10

La mezcla es muy adecuada para aplicaciones en polarizadores, para películas de mejora de contraste (pantallas LC), en cristales líquidos de red de polímeros (PNLC), en cristales líquidos dispersados en polímero (PDLC), aplicaciones de libros electrónicos, pantallas reflectantes y muchas otras aplicaciones de cristal líquido.

Ejemplo 92: Negro Dicroico (Mezcla)

- 5 Se combinan una mezcla de 6.0 partes del compuesto 6c (ejemplo 6), 2.0 partes del compuesto 10b (ejemplo 10) y 2.0 partes del compuesto 13b (ejemplo 13) junto con 267 partes de Licrystal™ BL006 y aproximadamente 1200 partes de diclorometano y se aplica como se indica en el ejemplo 14. La relación dicroica del negro neutro resultante es 9.1. Un espectro de absorción registrado en el rango de 400-800 nm usando una celda LC de 5 micrones documenta el tono negro obtenido y las propiedades dicroicas de la mezcla; la absorbancia máxima A es de aproximadamente 1.8 (ver figura 1).
- 10

La mezcla es muy adecuada para aplicaciones en polarizadores, para películas de mejora de contraste (pantallas LC), en cristales líquidos de red de polímeros (PNLC), en cristales líquidos dispersados en polímero (PDLC), aplicaciones de libros electrónicos, pantallas reflectantes y muchas otras aplicaciones de cristal líquido.

Ejemplo 93: Negro Dicroico (Mezcla)

- 15 Se mezclan 4.8 partes del compuesto 1c (ejemplo 1) y 3.2 partes del compuesto 11b (ejemplo 11) junto con 267 partes de Licrystal™ BL006 y aproximadamente 1200 partes de diclorometano y se aplican como se indica en el ejemplo 14. La absorbancia máxima A es 2.3, y la relación dicroica DR es 12.1.

- 20 La mezcla es muy adecuada para aplicaciones en polarizadores, para películas de mejora de contraste (pantallas LC), en cristales líquidos de red de polímeros (PNLC), en cristales líquidos dispersados en polímero (PDLC), aplicaciones de libros electrónicos, pantallas reflectantes y muchas otras aplicaciones de cristal líquido.

Ejemplo Comparativo:

- 25 Se mezclan 10 partes de una mezcla negra disponible comercialmente (Black S-428, fabricada por Mitsui Chemicals, una mezcla de colorante azoico amarillo y rojo y un colorante azul de antraquinona) con 267 partes de Licrystal™ BL006 y aproximadamente 1200 partes de diclorometano y se aplica como en el ejemplo 14. La absorbancia máxima A es 1.0.

La comparación entre el ejemplo 92 y el ejemplo comparativo da como resultado una intensidad de color claramente más alta de la composición negra de la invención, es decir, la concentración de la mezcla de colorantes se puede reducir significativamente para lograr una saturación adecuada.

Ejemplo 94: Película polarizante

- 30 Se mezclan 200 partes de Paliocolor® 242 (material LC polimerizable que contiene dos residuos de la fórmula -O-CH₂-CH₂-CH₂-acrilato, BASF Alemania) con 6 partes del compuesto 6c (ejemplo 6), 2 partes de compuesto 10b (ejemplo 10) y 2 partes de compuesto 13b (ejemplo 13) y 5 partes de Irgacure® 907 (BASF Alemania). Esta mezcla se disuelve en 1000 partes de diclorometano.

- 35 La solución se depositó como revestimiento por rotación sobre un sustrato de vidrio revestido de poliimida (Daxin DA 7013, Taiwán), que se había sometido a una frotación en paralelo. Posteriormente, el sustrato de vidrio se calentó en una placa caliente a 130°C durante 2 minutos, y se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente. El sustrato de vidrio recubierto se expone luego a una lámpara UV de presión media durante aproximadamente 15 segundos (es decir, aproximadamente 150 mJ/cm²).

- 40 El resultado obtenido se comprueba colocando el sustrato de vidrio revestido sobre un polarizador convencional. El porcentaje de luz incidente que pasa en la región de 400-700 nm se determina por medio de un espectrofotómetro UV-VIS (Agilent® 8453). Al girar la dirección de polarización paralela o perpendicular a la dirección de frotación de la poliimida, se observa un claro efecto anisotrópico: parte de la luz en la región visual se transmite en la configuración paralela (>30%) y casi ninguna luz (menos de 3%) se transmite en la configuración perpendicular.

ES 2 661 223 T3

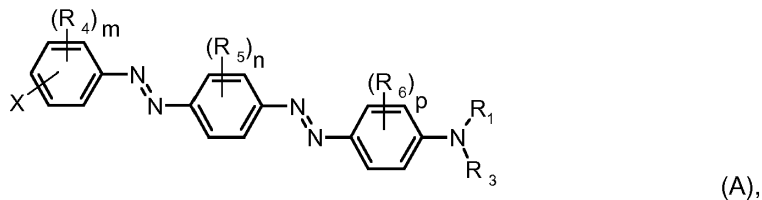
La película es muy adecuada para usarse como un polarizador dentro de la célula.

Breve descripción de la figura:

La figura 1 muestra las propiedades de absorción en el rango visual de la mezcla negra del ejemplo 92 en una celda LC (línea negra: absorbanza paralela (A_{\parallel}), línea negra resaltada: absorbanza perpendicular (A_{\perp})).

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende 2 o más colorantes, en donde al menos un colorante se ajusta a la fórmula A



y al menos un colorante se ajusta a la fórmula B

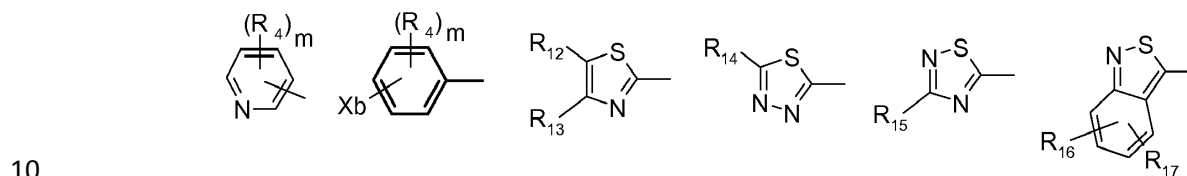


en donde

cada uno de n, m, p es un número de 0 a 2;

q es 0 o 1;

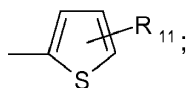
Ar₁ es un residuo de una de las fórmulas



Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos residuos R₅, o es 1,4-naftileno;

Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos residuos R₅, o es 1,4-naftileno;

15 Ar₄ es naftilo sustituido por uno o dos residuos alquilamino C₁-C₈ o di(alquil C₁-C₈) amino o di(alquil C₁-C₈) amino cuyos grupos alquilo están unidos para formar un grupo puente común alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃, o por dos residuos alquilamino C₁-C₈ cuyos grupos alquilo están unidos entre sí para formar un grupo puente común alquileno C₁-C₈ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃; o Ar₄ es tiofenilo sustituido con R₁₁ y opcionalmente sustituido adicionalmente con alquilo C₁-C₈ o fenilo o halógeno o CN, Ar₄ especialmente conforme a la fórmula



20 R₁ es alquilo C₁-C₁₂, C₃-C₁₂ cicloalquilo o C₃-C₅ cicloalquilo interrumpido por O, S o NR'₃, cada uno de los cuales alquilo o cicloalquilo está sin sustituir o sustituido;

R₃ es H o es como se define para R₁;

25 o R₁ y R₃ juntos son alquileno C₂-C₁₂ o alquileno C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃, cada uno de los cuales está no sustituido o sustituido, formando R₁ y R₃, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un residuo alifático N-heterocíclico de 2 a 12 átomos de carbono;

R'₃ es H o alquilo C₁-C₈;

cada una de las unidades estructurales R₄, R₅ y R₆, si están presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alcoxi C₁-C₄, halógeno, CN;

X se selecciona de H, Hal, COOR₂;

5 Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil-ciclohexilo C₁-C₁₂, Hal es CF₃ o halógeno, especialmente CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₁₂ sustituido o no sustituido;

R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo, cada una de cuyas unidades estructurales alquilo es no sustituido o sustituido; o es cicloalquilo C₃-C₁₂, fenilo, CN, Hal;

10 R₁₁ es NR'R", con R' y R" seleccionados independientemente de H o alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₁₂ o fenilo o fenilo sustituido; o R' y R" forman juntos un grupo puente común alquilenos C₁-C₈ o alquilenos C₂-C₈ interrumpido por O, S y/o NR'₃; R₁₁ es especialmente pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

15 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; nitro; formilo; SCN; CN; COOR₂; COR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; fenilo; fenoxi; fenil-SO₂; fenilo o fenoxi o fenil-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquilenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquilenos C₃-C₄;

20 R₁₄ es H; Hal; CN; SCN; COOR₂; COR₂; alquilo C₁-C₁₂; cicloalquilo C₃-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; alquilamino C₁-C₁₂; di(alquil C₁-C₁₂)amino; pirrolidinilo; piperidinilo; morfolinilo; fenilo; fenil-SO₂; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquilenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

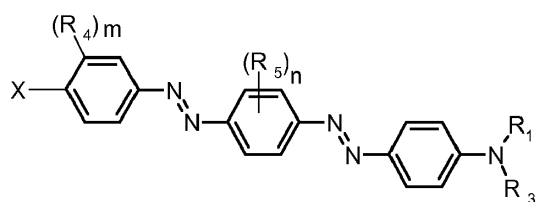
25 R₁₅ es H; Hal; OCF₃; CN; COOR₂; COR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; alquilamino C₁-C₁₂; di(C₁-C₁₂ alquil)amino; C₁-C₁₂ alquil-CONH; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenil-SO₂; fenilo o fenil-SO₂ sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o CN o CF₃ u OCF₃; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquilenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o alquil-SO₂ C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o COR₂ o fenilo o fenilo o fluoro sustituido con R₈ o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂;

30 donde cualquier sustituyente de unidades estructurales alquilo mencionadas se selecciona preferiblemente de halógeno, CF₃, CN, OH, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo; dialquilamino C₁-C₈, o un anillo heterocíclico alifático o aromático unido a N que contiene 2 a 5 átomos de carbono en el anillo y opcionalmente un átomo de anillo de oxígeno además del átomo de nitrógeno de unión.

35 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el al menos un colorante de fórmula A comprende un colorante rojo y opcionalmente un colorante amarillo, y el colorante de fórmula B comprende un colorante azul, composición que es una composición de colorante dicroico negro.

3. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que los compuestos de la fórmula A se ajustan a la fórmula A1



(A1)

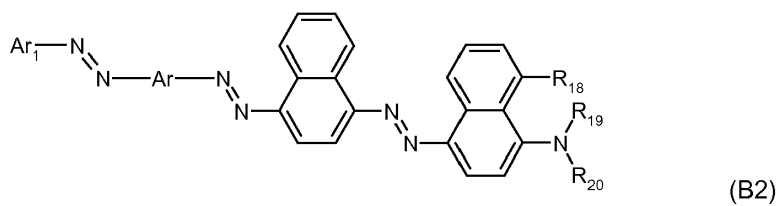
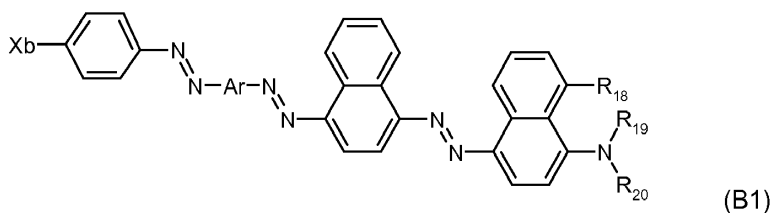
en donde m es 0 o 1, R₄ y R₅, si están presentes, se seleccionan de alquilo C₁-C₄,

Hal es F o CF₃, y todos los demás símbolos son como se define en la reivindicación 1.

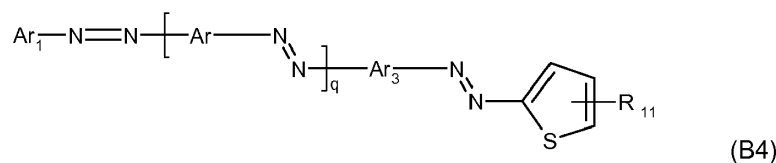
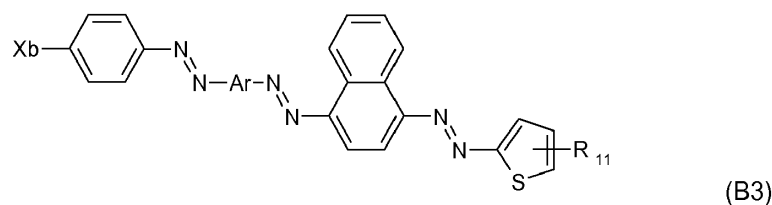
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el colorante amarillo se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es morfolinilo y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, que es metilo; y

5 el colorante rojo se ajusta a la fórmula A o A1 con la unidad estructural -N(R₁)R₃ que es pirrolidinilo o piperidinilo o di(C₁-C₄alquilo) amino, y cualquiera de R₄, R₅, R₆, si está presente, es metilo; y

el colorante de fórmula B es un colorante azul que se ajusta a una de las fórmulas B1, B2, B3, B4



10

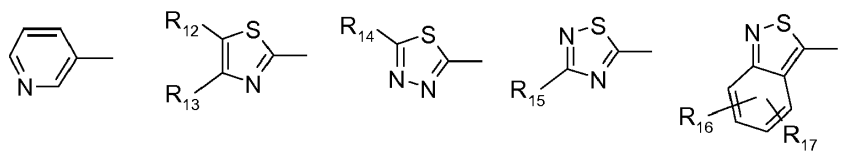


en donde, en cualquiera de las fórmulas B1, B2, B3 y B4,

q es 0 o 1;

15 Ar es 1,4-fenileno; 1,4-fenileno sustituido con metilo; o es 1,4-naftileno;

Ar₁ es un residuo de una de las fórmulas



Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con uno o dos metilos, o es 1,4-naftileno;

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, ciclohexilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₈;

5 R₈ es C₁-C₈ alquilo, ciclohexilo, C₁-C₈ alquilo-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈; C₂-C₈ alquilo o C₃-C₈ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquileno C₃-C₄;

10 R₁₄ es CF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

15 R₁₅ es CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; C₁-C₈ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro;

R₁₈ es H o alquilamino C₁-C₈;

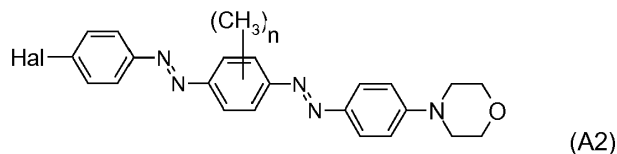
R₁₉ es alquilo C₁-C₈;

20 R₂₀ es H o alquilo C₁-C₈;

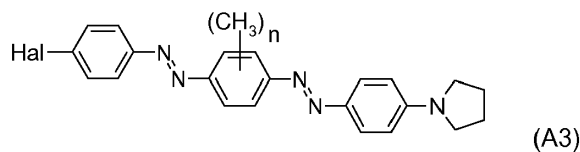
o los grupos alquilo de R₁₈ y R₁₉ forman un grupo puente común alquileno C₁-C₃;

y todos los demás símbolos definidos de forma análoga a la reivindicación 1.

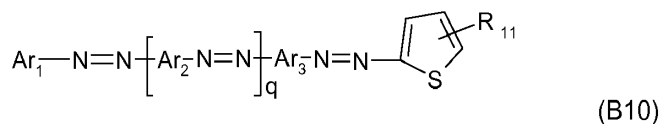
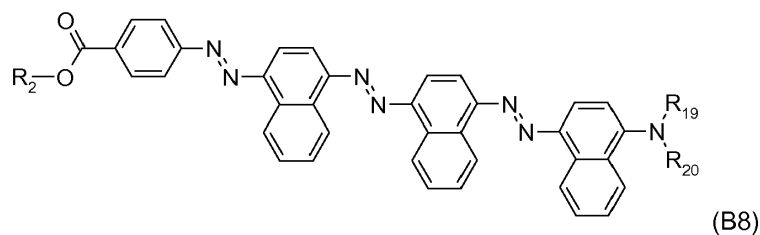
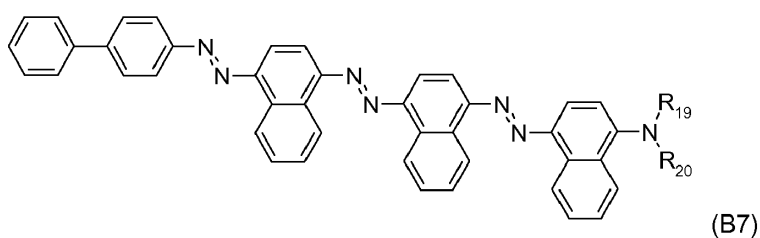
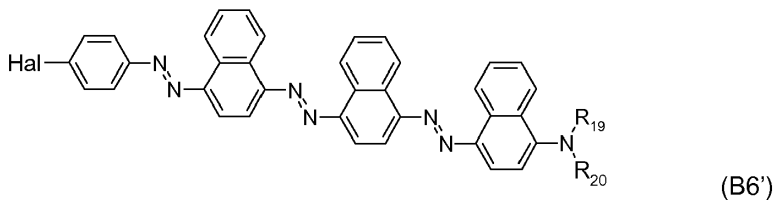
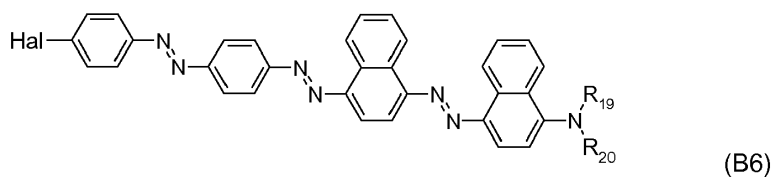
5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene un compuesto A2



25 y un compuesto A3



y al menos uno de los compuestos B6, B6', B7, B8, B10



5

en donde Hal es flúor o CF₃;

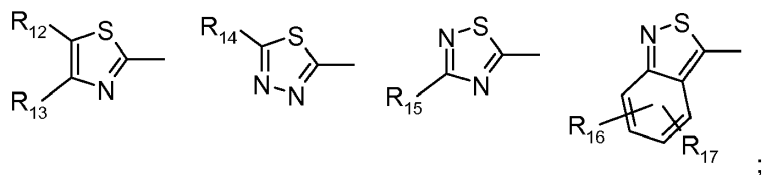
n es un número de 0 a 2;

R₁₉ es alquilo C₃-C₆ ramificado y R₂₀ es H, o R₁₉ y R₂₀ son alquilo C₁-C₄; y

R₂ es alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado;

10 q es 0 o 1;

Ar₁ es fenilo sustituido por X_b, o es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-ciclohexilo, alcoxi C₁-C₁₂-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

5 R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₁₂ cicloalquilo, fenilo, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

10 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alqueno C₃-C₄;

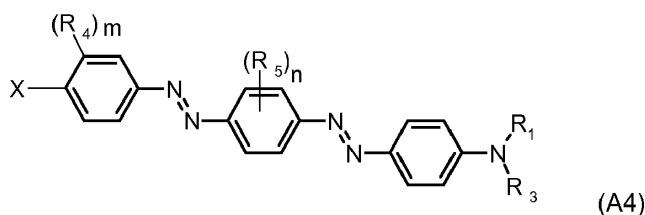
15 R₁₄ es H; CF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; pirrolidinilo; piperidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; Alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

20 R₁₅ es H; CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈-SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂.

6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que un colorante se ajusta a la fórmula A4

25



en donde X es H, m es 1, n es 0, 1 o 2,

R₄ y R₅ son metilo,

y la unidad estructural -N(R₁)R₃ es pirrolidinilo;

30 y al menos un compuesto de fórmulas B1, B2, B3 o B4 como se define en la reivindicación 4.

7. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene los colorantes disueltos en material de cristal líquido.

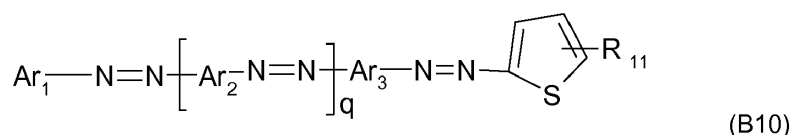
8. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la proporción de partes en peso de colorantes conforme a la fórmula (A) con respecto a los colorantes conforme a la fórmula (B) es de 0.1:20 a 5:1.

5 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, que contiene de 1 a 20 partes, preferiblemente de 1 a 10 partes, especialmente de 1.5 a 5 partes del colorante conforme a la fórmula (B), de 0.1 a 5 partes, especialmente de 0.5 a 2 partes de cada colorante conforme a la fórmula (A), con base en 50 a 2000 partes, especialmente 100 a 500 partes, de material de cristal líquido, dando todas las partes como partes en peso.

10. Una pantalla de cristal líquido que contiene la composición de colorante de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

10 11. La pantalla de cristal líquido de acuerdo con la reivindicación 10 que contiene la composición de colorante en una película polarizante.

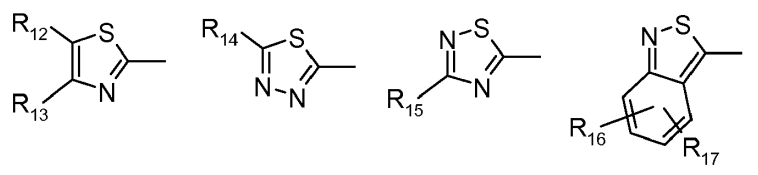
12. Un compuesto de la fórmula B10



en donde

15 q es 0 o 1;

Ar₁ es fenilo sustituido por Xb, o es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



Ar₂ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

Ar₃ es 1,4-fenileno, 1,4-fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, o es 1,4-naftileno;

20 Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈, cicloalquilo C₃-C₁₂, alquil C₁-C₁₂-ciclohexilo, alcoxi C₁-C₁₂-ciclohexilo;

Hal es CF₃ o flúor;

R₂ es alquilo C₁-C₈;

25 R₈ es alquilo C₁-C₁₂, C₁-C₁₂ alcoxi, C₃-C₁₂ cicloalquilo, fenilo, C₁-C₁₂ alquil-fenilo, C₁-C₁₂ alquil-ciclohexilo, C₁-C₁₂ alcoxi-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o piperidinilo o di(alquil C₁-C₄)amino o morfolinilo;

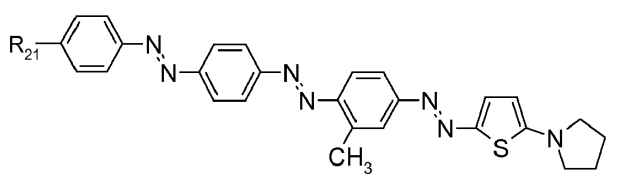
30 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alqueno C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquilenos C₃-C₄;

R₁₄ es H; CF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; pirrolidinilo; piperidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈; alquilo C₂-C₁₂ o alcoxi C₃-C₁₂ o alquiltio C₃-C₁₂, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

5 R₁₅ es H; CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; alquilo C₁-C₁₂; alcoxi C₁-C₁₂; alquiltio C₁-C₁₂; C₁-C₁₂ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o CN o CF₃ u OCF₃; C₂-C₁₂ alquilo o C₃-C₁₂ alcoxi C₃-C₁₂ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o alquenilo C₂-C₃ o alcoxi C₁-C₈ o alquiltio C₁-C₈ o alquil-SO₂ C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o COR₂ o fenilo o flúor o CF₃;

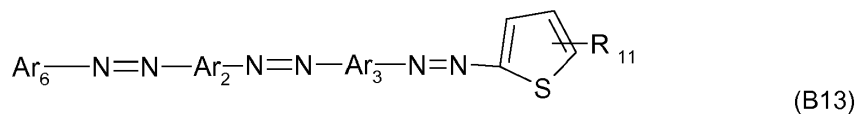
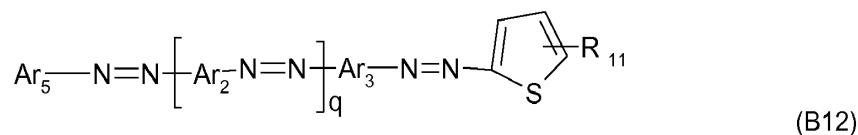
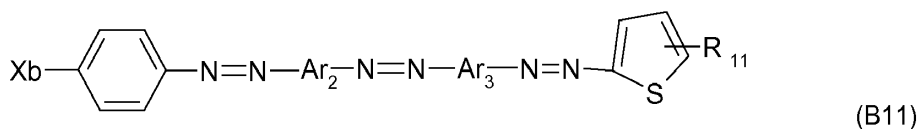
10 R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂,

con la condición de que un compuesto de fórmula



en donde R₂₁ es F, CF₃ o CN, se excluye.

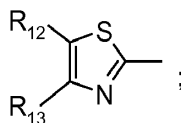
15 13. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el compuesto de fórmula B10 se ajusta a la fórmula B11, B12 o B13.



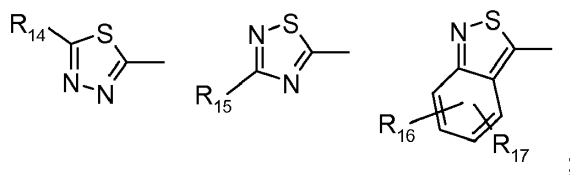
en donde

20 q es 0 o 1;

Ar₅ es un residuo heterocíclico de la fórmula



Ar₆ es un residuo heterocíclico de una de las fórmulas



en donde

Xb es Hal, COOR₂, CN, fenilo, fenilo sustituido con R₈;

Hal es CF₃ o flúor;

5 R₂ es alquilo C₁-C₈;

R₈ es C₁-C₈ alquilo, ciclohexilo, fenilo, C₁-C₈ alquilo-fenilo, C₁-C₈ alquilo-ciclohexilo;

R₁₁ es pirrolidinilo o di(alquil C₁-C₄) amino o morfolinilo;

10 R₁₂ y R₁₃ son independientemente H; Hal; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈ o ciclohexilo o alcoxi C₁-C₈; C₂-C₈ alquilo o C₃-C₈ alquiltio, cada uno de los cuales está interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂; o R₁₂ y R₁₃ juntos son alquileno C₃-C₄;

R₁₄ es CF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

15 R₁₅ es CF₃; OCF₃; CN; COOR₂; C₁-C₈ alquilo; alcoxi C₁-C₈; alquiltio C₁-C₈; C₁-C₈ alquil-SO₂; pirrolidinilo; di(C₁-C₄ alquil)amino; morfolinilo; fenilo; fenilo sustituido con fenilo o alquilo C₁-C₈; alquilo C₂-C₈ interrumpido por O; alquilo C₁-C₈ o vinilo o alquiltio C₁-C₈ o alquilo C₁-C₈ -SO₂, cada uno de los cuales está sustituido con CN o COOR₂ o fenilo o CF₃;

R₁₆ y R₁₇ son independientemente H, halógeno, nitro.

20 14. Un proceso para la preparación de una película polarizante o una pantalla de cristal líquido, proceso que comprende disolver una composición de colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 13 o un compuesto de acuerdo con la reivindicación 12 en material de cristal líquido.

15. El uso de una composición de colorante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 y 13 o un compuesto de acuerdo con la reivindicación 12 para la preparación de una película polarizante o una pantalla de cristal líquido.

Fig. 1

