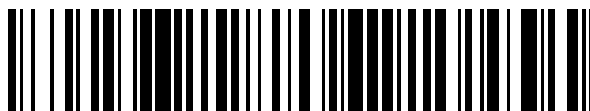


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 568**

51 Int. Cl.:

B42D 25/415 (2014.01)
B42D 25/30 (2014.01)
C09K 19/38 (2006.01)
C09K 19/04 (2006.01)
C09K 19/34 (2006.01)
B41M 3/14 (2006.01)
G09F 3/00 (2006.01)
B42D 25/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2014** **PCT/EP2014/064596**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015** **WO15004129**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2014** **E 14738478 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 3019576**

54 Título: **Marcación que comprende un código imprimible y una capa de polímero de cristal líquido quiral**

30 Prioridad:

10.07.2013 US 201361844700 P
19.07.2013 WO PCT/EP2013/065335

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DECOUX, ERIC y
JAUZEIN, TRISTAN

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

ES 2 708 568 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

Marcación que comprende un código imprimible y una capa de polímero de cristal líquido quiral

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a una marcación en un artículo o sustrato, cuya marcación comprende al menos dos componentes diferentes, es decir, un código imprimible y una capa de polímero de cristal líquido quiral que cubre al menos una parte del código imprimible.

10 2. Análisis de la información sobre antecedentes

La falsificación ya no es un problema nacional o regional, sino un problema mundial que afecta tanto a los fabricantes como a los consumidores. La falsificación es un problema considerable con productos, tales como ropa y relojes, pero se torna aún más grave cuando afecta medicamentos y fármacos. Cada año, miles de personas en todo el mundo mueren debido al consumo de fármacos falsificados. La falsificación también tiene un impacto sobre los ingresos públicos, ya que afecta el cobro de impuestos para, por ejemplo, cigarrillos y alcohol, debido a la existencia de un mercado negro donde es posible rastrear productos falsificados (contrabandeados, desviados, etc.) sin timbres fiscales válidos.

Se han propuesto muchas soluciones para imposibilitar la falsificación o, al menos, lograr que sea más difícil y/o costosa, por ejemplo, soluciones RFID y el uso de tintas invisibles o de un código monodimensional o bidimensional como identificador único para evitar o, al menos, limitar drásticamente la existencia de desvío o falsificación. Si bien estas soluciones son útiles, los falsificadores ahora tienen acceso también a muchas tecnologías avanzadas que les permiten reproducir o imitar dispositivos de seguridad existentes que, en ocasiones, se presentan como un identificador único.

Otra solución que también existe en el campo de los envases o como una protección para artículos o productos y que se usa, principalmente, para el envasado de productos farmacéuticos son las estructuras inviolables o estructuras de seguridad inviolables que, en sí mismas, no constituyen identificadores únicos, sino que sirven como indicación, cuando se alteran estas estructuras, de que se produjo una manipulación de un envase, un artículo o un producto. A pesar del gran interés en ver si un envase fue manipulado, la principal falla de estas estructuras es que pueden ser reproducidas (incluso si fuera difícil) y su falta de singularidad y capacidad para proporcionar y rastrear información.

Por eso existe la necesidad crucial de mejorar la seguridad y evitar la falsificación o el desvío de productos, artículos o envases que contienen productos valiosos, y esa necesidad debe ser satisfecha. También existe una necesidad crucial no solo de proteger a los consumidores de la imposibilidad de obtener productos genuinos, sino también, muy a menudo, como podría suceder en algunos países en vías de desarrollo, de salvar a las personas de problemas de salud o incluso de la muerte como consecuencia del uso de medicamentos falsos. Por ello, es sumamente necesario proporcionar identificadores únicos útiles para la autenticación, que puedan proporcionar y rastrear información o identificación, que sean robustos y tengan propiedades de inviolabilidad.

40 SÍNTESIS DE LA INVENCION

La presente invención provee una marcación para un artículo, producto o sustrato, que comprende un código imprimible, al menos una parte del código se cubre con una capa de polímero de cristal líquido quiral (CLCP) obtenible a partir de una composición precursora que comprende al menos un compuesto nemático, al menos un dopante quiral, al menos un fotoiniciador y, opcionalmente, al menos un disolvente, en donde al menos una parte del código imprimible está cubierto por una capa intermedia transparente que incluye una distribución aleatoria en ella, al menos un tipo de escamas que comprende un material CLCP, estando la capa intermedia transparente cubierta al menos parcialmente por la capa CLCP que también cubre

parcialmente el código imprimible, y en la que el material CLCP en la capa intermedia transparente tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa CLCP.

Por ejemplo, las láminas pueden tener un tamaño promedio de alrededor de 20 μm a alrededor de 100 μm y/o pueden tener al menos una distribución del tamaño de partícula bimodal y/o pueden ser visibles a simple vista o invisibles a simple vista.

En un aspecto de la marcación, el código imprimible puede ser legible por máquina y/o imprimible digitalmente, y/o el código imprimible puede comprender uno o más de celdas, puntos, micropuntos, barras, caracteres microalfanuméricos y glifos y/o puede comprender uno o más de una nube de puntos, una suma de glifos, un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional superpuesto, un código de barras bidimensional y una matriz de datos.

En otro aspecto, el código imprimible puede comprender (por ejemplo, puede formarse con) una tinta negra. Por ejemplo, la tinta negra puede ser o comprender una tinta (por ejemplo, de impresión) negra convencional. También puede ser o comprender una tinta negra absorbente de IR y/o puede ser o comprender una tinta negra transparente al IR.

Aun en otro aspecto de la marcación de la presente invención, al menos una parte del código imprimible se puede formar mediante una tinta negra absorbente de IR y/o una tinta negra convencional, y al menos una parte del código que se forma mediante la tinta negra absorbente de IR y/o la tinta negra convencional se puede cubrir con una tinta negra transparente al IR y/o al menos una parte del código imprimible formado por una tinta negra absorbente de IR y/o una tinta negra convencional se pueden proporcionar en un fondo formado por una tinta negra transparente al IR.

En otro aspecto de la marcación, la capa de CLCP puede ser visible a simple vista.

Aun en otro aspecto, una propiedad óptica de la capa de CLCP se puede modificar en al menos una parte de la capa de CLCP.

En un aspecto adicional de la marcación, la capa de CLCP puede distribuir allí, de manera aleatoria, al menos un tipo de láminas que comprenden (por ejemplo, están compuestas por) al menos un CLCP que tiene al menos una propiedad óptica diferente de una propiedad óptica de la capa de CLCP. Por ejemplo, las láminas pueden tener un tamaño promedio de alrededor de 20 μm a alrededor de 100 μm y/o pueden tener al menos una distribución del tamaño de partícula bimodal y/o pueden ser visibles a simple vista o invisibles a simple vista.

En otro aspecto de la marcación de la presente invención, al menos una capa intermedia (preferentemente transparente) puede estar presente entre el código imprimible y la capa de CLCP; al menos una capa intermedia que tiene distribuida allí, de manera aleatoria, al menos un tipo de láminas que comprenden (por ejemplo, están compuestas por) un CLCP que tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa de CLCP. Por ejemplo, las láminas pueden tener un tamaño promedio de alrededor de 20 μm a alrededor de 100 μm y/o pueden tener al menos una distribución del tamaño de partícula bimodal y/o al menos una parte de esta puede ser visible a simple vista y/o al menos una parte de esta puede ser invisible a simple vista. Al menos una capa intermedia puede comprender una resina curada con UV.

La presente invención también provee un sustrato que tiene una marcación de acuerdo con la presente invención como se indicó anteriormente (incluso los diversos aspectos de esta) en al menos una superficie de esta.

En un aspecto del sustrato, al menos una capa de resina curada puede estar presente entre el sustrato y el código imprimible, cuya capa de resina modifica al menos una propiedad óptica de la capa de CLCP en sus áreas que están en contacto directo con la capa de CLCP, es decir, que no están cubiertas con tinta del código imprimible.

En otro aspecto del sustrato, una segunda capa de CLCP puede estar presente entre el sustrato y el código imprimible; la segunda capa de CLCP tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa de CLCP que cubre al menos una parte del código imprimible.

La presente invención también provee un artículo que se marca con la marcación de acuerdo con la presente invención como se indicó anteriormente (incluso diversos aspectos de esta).

En un aspecto, el artículo o producto puede ser o comprender al menos una etiqueta, un envase, un

cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene alimentos, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos, o bebidas, un billete, una tarjeta de crédito, un timbre, una estampilla fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada para un evento, un cupón, una capa de transferencia de tinta, una capa reflectante, una lámina de aluminio, un semiconductor y un producto comercial.

La presente invención también provee un método de marcación de un artículo o producto, caracterizado porque el método comprende proporcionar al menos una superficie del artículo o producto con un código imprimible, de la cual al menos una parte está cubierta por una capa de CLCP obtenible a partir de una composición precursora que comprende al menos un compuesto nemático, al menos un quiral dopante, al menos un fotoiniciador y, opcionalmente, al menos un disolvente, en el que al menos una parte del código imprimible está cubierta por una capa intermedia transparente que incluye al azar un tipo de escamas que comprende un material CLCP, la capa intermedia transparente estando al menos parcialmente cubierto por la capa CLCP que también cubre parcialmente el código imprimible, y en el que el material CLCP en la capa intermedia transparente tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa CLCP.

La presente invención también provee un método de identificación y/o autenticación y/o rastreo y/o hacer el seguimiento de un artículo o producto. El método comprende proveer el artículo o producto con la marcación de acuerdo con la presente invención como se indicó anteriormente, recuperando información de al menos el código imprimible de la marcación y comparando la información recuperada con información almacenada previamente. Por ejemplo, la información se puede recuperar mediante el uso de la cámara de un teléfono celular (por ejemplo, mediante el escaneo del código en forma de, por ejemplo, una matriz de datos).

La presente invención también provee un método de al menos uno de los siguientes: identificación, autenticación y rastreo de un artículo, que comprende recuperar información de al menos el código imprimible de la marcación en el artículo, y comparar la información recuperada con la información almacenada previamente.

La presente invención también comprende un método para aumentar la complejidad y/o reducir la facilidad de reproducción de un código imprimible. El método comprende cubrir al menos una parte del código imprimible con una capa de CLCP.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La presente invención se describe adicionalmente a continuación, en la descripción detallada, en referencia a la pluralidad de dibujos indicada, a modo de ejemplo no limitante, de una forma de realización de ejemplo de la presente invención, en donde números de referencia iguales representan partes similares en las distintas vistas de los dibujos, y en donde:

- La Figura 1 muestra una marcación (1) ubicada sobre un sustrato (4), la marcación (1) que incluye un código imprimible (3) y una capa CLCP (2) con la capa CLCP (2) colocada sobre un código imprimible (3), (2) y (3) son constitutivos de la marcación (1); y
- La Figura 2 muestra una forma de realización de la presente invención, en donde hay una capa intermedia que incluye una distribución de láminas (7) ubicada entre la capa de CLCP (6) y el código imprimible (8) constitutivo de la marcación (5), de acuerdo con la presente invención, ubicada en un sustrato.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

A menos que se indique lo contrario, una referencia a un compuesto o componente incluye el compuesto o componente en sí mismo, y combinado con otros compuestos o componentes, tales como mezclas de compuestos.

Como se usa en la presente, las formas singulares “un,” “una” y “el/la” incluyen la referencia plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Por ejemplo, la referencia a “un material magnético” también podría significar que puede haber mezclas de uno o más materiales magnéticos, a menos que se excluyan específicamente.

Salvo disposición en contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de

reacción y similares, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se modifican en todos los casos mediante el término “alrededor de”. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se indican en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones son aproximaciones que pueden variar en función de las propiedades deseadas que se desean obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y sin considerarlo un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse a la luz del número de dígitos significativos y convenciones de redondeo comunes.

Adicionalmente, la descripción de los rangos numéricos en esta memoria descriptiva se considera una descripción de todos los valores numéricos y rangos dentro de ese rango. Por ejemplo, si un rango es de alrededor de 1 a alrededor de 50, se considera que incluye, por ejemplo, 1, 7, 34, 46.1, 23.7, o cualquier otro valor o rango dentro del rango.

Las distintas formas de realización descritas en la presente se pueden usar en forma separada y en distintas combinaciones, a menos que se indique específicamente lo contrario.

La marcación de la presente invención comprende al menos un código imprimible y una capa de CLCP (preferentemente continua) que cubre al menos una parte del código imprimible (y, con preferencia, sustancialmente, su totalidad). Preferentemente, hay una distribución de láminas ubicada entre el código imprimible y la capa de CLCP y/o dentro de la capa de CLCP.

Con referencia a la Figura 1, se observa que puede haber una marcación 1 en un sustrato 4, en donde la marcación 1 incluye un código imprimible 3 y una capa de CLCP 2. Con referencia a la Figura 2, se observa que puede haber una marcación 5 en un sustrato 9, en donde la marcación 5 incluye un código imprimible 8, una capa de distribución de láminas 7 y una capa de CLCP 6. Cada una de las capas de CLCP y de distribución de láminas puede superponerse, al menos parcialmente, entre sí, así como también el código imprimible. Además, puede haber diversas capas adicionales incluidas en la marcación, tales como capas protectoras y diversas capas intermedias, tales como capas de agente modificador, capas de distribución de láminas adicionales, tales como una capa de resina curada que puede modificar al menos una propiedad óptica de la capa de CLCP, y capas que incluyen diversos elementos detectables.

El código imprimible (preferentemente, legible por máquina) se puede producir mediante cualquier técnica de impresión conocida, que incluye impresión convencional e impresión digital (por ejemplo, mediante el uso de un láser). Por ejemplo, el código imprimible puede ser o comprender un código impreso digitalmente (o al menos, digitalmente imprimible). Además, el código imprimible se puede producir mediante dos o más métodos de impresión diferentes. Por ejemplo, una parte del código se puede producir mediante impresión digital y otra parte del código se puede producir mediante una técnica de impresión convencional. Los diversos métodos de impresión son conocidos por los expertos en el arte, y la idoneidad de un método de impresión específico depende, entre otros factores, de la complejidad del código que se desea producir. Un método preferido para producir el código es la impresión por inyección de tinta (por ejemplo, impresión por inyección de tinta continua, impresión por inyección de tinta por goteo o impresión por inyección de tinta de válvula). Las impresoras de inyección de tinta industriales, utilizadas comúnmente para numerar, codificar y marcar aplicaciones en líneas de acondicionamiento, y las prensas de impresión, son particularmente adecuadas para este fin. Las impresoras de inyección de tinta preferidas incluyen impresoras de inyección de tinta continua de una sola boquilla (también denominadas impresoras ráster o deflectoras de varios niveles) e impresoras de inyección de tinta por goteo controlado, en particular, impresoras de inyección de tinta de válvula. También pueden utilizarse otros métodos de impresión convencionales conocidos por los expertos en el arte, tales como impresión *offset*, impresión por huecograbado, estampado serigráfico, impresión tipográfica, flexografía, calcografía, etc.

El código puede comprender, por ejemplo, celdas, puntos, micropuntos, barras, caracteres microalfanuméricos, glifos, o cualquier combinación de dos o más de estos. El código puede comprender, por ejemplo, una nube de puntos, una suma de glifos, un código de barras monodimensional, un código de barras monodimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, una matriz de datos, o cualquier combinación de dos o más de estos. Simplemente a modo ilustrativo, el código imprimible puede consistir en o comprender una nube de puntos y glifos. En este caso, la nube de puntos y los glifos se pueden producir mediante el mismo dispositivo de impresión o se pueden producir mediante dispositivos de impresión diferentes. Asimismo, la nube de puntos y los glifos pueden ser legibles mediante un dispositivo (por ejemplo, integral), o pueden ser legibles mediante dos dispositivos diferentes.

Los ejemplos no limitantes de diseños que son adecuados como código imprimible de la marcación de la

presente invención incluyen micropuntos, micromarcadores, micromarcaciones y caracteres microalfanuméricos. Otros ejemplos no limitantes de tipos de diseños que son adecuados para usar en la presente invención incluyen nubes de puntos. La nube de puntos puede ser, por ejemplo, en forma de distribuciones de partículas o láminas, en donde su distribución se determina mediante un algoritmo matemático. Se puede imprimir con una muy alta resolución que los hace difíciles de reproducir. Otro tipo de nube de puntos que es adecuada para usar en la presente invención se representa mediante sumas de glifos que representan a un código que tiene una identificación automática única. Los glifos pueden adoptar formas arbitrarias. Por ejemplo, los glifos pueden tener la forma de microlíneas diagonales de 45° (preferentemente, invisibles a simple vista), y su orientación en una u otra dirección puede corresponder a 0 o 1 en un código binario, por lo cual una suma de glifos que están orientados individualmente en forma específica puede representar un código específico y puede proveer datos o información. Incluso otro tipo no limitante de nube de puntos se representa mediante rótulos en una superficie que tiene un patrón ópticamente legible. Cada rótulo tiene un patrón de fondo que define un área separada. El patrón de fondo es común a todos los rótulos. Cada rótulo tiene también datos codificados colocados dentro de áreas separadas. Los datos codificados se representan mediante una pluralidad de marcas ópticamente legibles colocadas de acuerdo con un esquema de codificación. El patrón de fondo se puede distinguir de los datos codificados.

El código imprimible, o al menos una o más partes de este, se puede formar con una tinta negra, tal como tinta negra de carbón convencional. Por supuesto, también se pueden usar tintas de un color diferente, a pesar de que se prefiere el color negro, ya que hace que el color de reflexión de la capa de CLCP que cubre el código sea más visible. En particular, un fondo negro absorbe luz de todas las longitudes de onda para la cual la capa de CLCP es transparente, por lo cual la luz reflejada por la capa de CLCP se puede observar sin luz reflejada/difusa de otras longitudes de onda. La tinta también puede ser una tinta invisible con un λ_{max} o un rango λ_{max} de una longitud de onda específica de absorción o emisión.

La tinta negra puede ser, por ejemplo, una tinta negra de carbón convencional como se usa comúnmente para la impresión de, por ejemplo, periódicos, revistas y similares. Además, la tinta negra puede ser una tinta absorbente de IR (es decir, una tinta que absorbe radiación IR) que provee un código oculto (es decir, información oculta) que es detectable (legible) solo con la ayuda de una fuente de luz que emite radiación en el rango IR. De igual forma, la tinta negra puede ser una tinta transparente al IR (es decir, una tinta negra que permite el traspaso de la radiación IR). Todos estos tipos de tintas están fácilmente disponibles en el comercio. Por supuesto, el código imprimible puede estar compuesto por dos o más tintas diferentes. Simplemente a modo ilustrativo, una parte del código se puede producir (por ejemplo, imprimir) con una tinta absorbente de IR, y otra parte del código se puede producir con una tinta transparente al IR.

Además, en donde al menos una parte del código imprimible se forma mediante una tinta absorbente de IR y/o una tinta negra de carbón convencional, puede ser ventajoso cubrir (por ejemplo, sobreimprimir) la tinta negra absorbente de IR/tinta negra convencional, o al menos una o más partes de esta con una tinta negra transparente al IR, por ejemplo, en forma de un logo, un patrón, un cuadrado, etc. para proporcionar información oculta (es decir, información que es invisible a simple vista). En cambio, una tinta transparente al IR se puede usar para formar un fondo negro en el sustrato en sobre el cual se proporciona el código imprimible (por ejemplo, mediante impresión por inyección de tinta) con una tinta negra absorbente de IR y/o una tinta negra convencional.

La capa de CLCP de la presente invención se puede obtener, por ejemplo, mediante la aplicación de una composición de precursor de CLCP sobre el código imprimible (soportado mediante un soporte provisorio o permanente) o al menos una parte de este, opcionalmente, el calentamiento de la composición de precursor de CLCP aplicada para promover el estado de cristal líquido quiral de esta, y la curación de la composición de precursor en el estado de cristal líquido quiral para formar la capa de CLCP.

La composición de precursor de CLCP para producir la capa puede comprender al menos un compuesto nemático, al menos un dopante quiral, al menos un fotoiniciador y, de manera opcional, al menos un solvente. Los ejemplos no limitantes de las composiciones correspondientes se describen, por ejemplo, en WO 2008/000755, WO 2010/115879, WO 2011/069689, WO 2011/069690, WO 2011/069691 y WO 2011/069692.

Como antecedente, los cristales líquidos (quirales) colestéricos exhiben un color dependiente del ángulo de visión. Cuando se ilumina con luz blanca, la estructura de cristal líquido colestérico refleja la luz de un color predeterminado (rango de longitud de onda predeterminado) que es una función de los materiales empleados y, en general, varía con el ángulo de observación y el dispositivo. El material de precursor en sí

- mismo es incoloro, y el color observado (rango de longitud de onda predeterminado) es solo consecuencia de un efecto de reflexión física en la estructura helicoidal colestérica adoptada a una temperatura determinada por el material de cristal líquido (cf. J. L. Fergason, Molecular Crystals, Vol. 1, pp. 293-307 (1966). En particular, en los materiales de cristal líquido, la estructura helicoidal colestérica se “congela” en un estado predeterminado mediante polimerización y, por lo tanto, se torna dependiente de la temperatura.
- La fase de cristal líquido nemático quiral está compuesta, en general, por moléculas mesogénicas nemáticas que comprenden un dopante quiral que produce fuerzas intermoleculares que favorecen el alineamiento entre moléculas a un ángulo leve entre ellas. El resultado es la formación de una estructura que se puede visualizar como una acumulación de capas muy delgadas de tipo nemáticas en 2-D, en donde el director en cada capa gira con respecto a los que se encuentran por encima y por debajo. Una característica importante de la fase de cristal líquido nemático quiral es el paso p. El paso p se define como la distancia (vertical) que necesita el director para hacer un giro completo en la hélice.
- Una propiedad característica de la estructura helicoidal de la fase nemática quiral es la capacidad de reflejar selectivamente la luz cuya longitud de onda se encuentra dentro de un rango específico. Cuando este rango se superpone con una porción del espectro visible, el observador percibe una reflexión de color. El centro del rango es aproximadamente igual al paso multiplicado por el índice de refracción promedio del material. Un parámetro que influye en el paso es la temperatura, debido a que de esta depende el cambio gradual en la orientación del director entre las sucesivas capas, lo cual modifica la longitud del paso y genera una alteración de la longitud de onda de la luz reflejada como una función de la temperatura.
- Un ejemplo no limitante de una composición de precursor de CLCP que es adecuada para realizar la marcación de la presente invención comprende
- (A) de 20 % a 99,5 % en peso, en función del peso total de la composición, de al menos un compuesto nemático reticulable tridimensional de la fórmula
- $$Y^1-A^1-M^1-A^2-Y^2$$
- en donde
- Y^1 , Y^2 son iguales o diferentes, y representan grupos polimerizables;
- A^1 , A^2 son residuos iguales o diferentes de la fórmula general C_nH_{2n} , en donde n es 0 o un entero de 1 a 20, y en donde al menos un grupo metileno se puede reemplazar por un átomo de oxígeno;
- M^1 es de la fórmula $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-X^3-R^4-$;
- en donde
- R^1 a R^4 son residuos bivalentes iguales o diferentes seleccionados de $-O-$, $-COO-$, $-COHN-$, $-CO-$, $-S-$, $-C=C-$, $CH-CH-$, $-N\equiv N-$, $-N=N(O)-$, y un enlace C-C; y $R^2-X^2-R^3$ o R^2-X^2 o $R^2-X^2-R^3-X^3$ también pueden ser un enlace C-C;
- X^1 a X^3 son residuos iguales o diferentes seleccionados de 1,4-fenileno; 1,4-ciclohexileno; heteroarilenos que tienen de 6 a 10 átomos en el núcleo arilo, 1 a 3 de los cuales son heteroátomos seleccionados de O, N y S, y que tiene los sustituyentes B^1 , B^2 y/o B^3 ; cicloalquilenos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono y los sustituyentes B^1 , B^2 y/o B^3 ;
- en donde
- B^1 a B^3 son sustituyentes iguales o diferentes seleccionados de hidrógeno, C_1 - C_{20} -alcoxi, C_1 - C_{20} -alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonilo, alcocicarbonilo, C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonilo, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formilo, acetilo, y residuos de alquilo, alcoxi o alquiltio con 1 a 20 átomos de carbono que tienen una cadena interrumpida por oxígeno éter, tioéter, azufre o grupos ésteres; y
- (B) de 0,5 % a 80 % en peso, en función del peso total de la composición, de al menos un compuesto quiral de la fórmula
- $$V^1-A^1-W^1-Z-W^2-A^2-V^2$$
- en donde
- V^1 , V^2 son iguales o diferentes y representan un residuo de los siguientes: acrilato, metacrilato, epoxi, éter de vinilo, vinilo, isocianato, C_1 - C_{20} -alquilo, C_1 - C_{20} -alcoxi, alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonilo, C_1 - C_{20} -alcocicarbonilo, C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonilo, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formilo, acetilo, y también residuos de alquilo, alcoxi o alquiltio con 1 a 20 átomos de carbono que tienen una cadena interrumpida por oxígeno

éter, tioéter, azufre o grupos ésteres, o un residuo de colesterol;

A¹, A² son como se indicó anteriormente;

W¹, W² son de la fórmula -R¹-X¹-R²-X²-R³-

en donde

5 R¹ a R³ son como se indicó anteriormente, y en donde R² o R²-X² o X¹-R²-X²-R³ también pueden ser un enlace C-C;

X¹, X² son como se indicó anteriormente;

10 Z es un residuo quiral divalente elegido de dianhidrohexitas, hexosas, pentosas, derivados de binaftilo, derivados de bifenilo, derivados de ácido tartárico y glicoles ópticamente activos, y un enlace C-C en donde V¹ o V² es un residuo de colesterol.

Por ejemplo, el componente (B) se puede seleccionar de uno o más de (2-[4-(acrililoilo)benzoil]-5-(4-metoxibenzoil)-isosorbida), (di-2,5-[4-(acrililoilo)benzoil]-isosorbida) y (di-2,5[(4'-acrililoilo)benzoil]-isomanida).

15 La composición de precursor para producir la capa de CLCP de la marcación de la presente invención preferentemente comprende una mezcla de (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos (es decir, dopante quiral) B (incluso colesterol) que son capaces de producir un estado colestérico de la composición. El paso del estado colestérico que se puede obtener depende de la relación relativa de los compuestos nemáticos y colestéricos. En general, la concentración (total) de uno o más compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quiral para usar en la

20 presente invención es de 4 a 30 veces la concentración (total) de uno o más compuestos colestéricos B. En general, no es deseable una composición de precursor con una alta concentración de compuestos colestéricos (aunque es posible en muchos casos) porque uno o más de los compuestos colestéricos tienden a cristalizarse y esto hace que sea imposible obtener el estado de cristal líquido deseado con las propiedades ópticas específicas.

25 Los compuestos nemáticos A que son adecuados para usar en la composición de precursor de cristal líquido quiral para producir la capa de CLCP de la marcación de la presente invención son conocidos en el arte; cuando se usan solos (es decir, sin compuestos colestéricos) se disponen por sí solos en un estado caracterizado por su birrefringencia. Los ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que son adecuados para usar en la presente invención se describen en, por ejemplo, WO 93/22397, WO 95/22586,

30 EP-B-0 847 432, patente estadounidense N.º 6.589.445, US 2007/0224341 A1 y JP 2009-300662 A.

Una clase preferida de compuestos nemáticos para usar en la presente invención comprende uno o más (por ejemplo, 1, 2 o 3) grupos polimerizables, idénticos o diferentes entre sí, por molécula. Los ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de participar en la polimerización de radicales libres y, en particular, grupos que comprenden enlaces dobles o triples de carbono-carbono, tales como una

35 porción de acrilato, una porción de vinilo o una porción acetilénica. Los grupos polimerizables de particular preferencia son porciones de acrilato.

Los compuestos nemáticos para usar en la composición de precursor de CLCP también pueden comprender uno o más (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o 6) grupos aromáticos opcionalmente sustituidos, preferentemente grupos fenilo. Los ejemplos de sustituyentes opcionales de los grupos aromáticos incluyen aquellos que se

40 indican en la presente como los ejemplos de grupos sustituyentes en los anillos de fenilo de compuestos dopantes quirales de la Fórmula (I), tales como grupos alquilo y alcoxi.

Los ejemplos de grupos que pueden opcionalmente estar presentes para unir los grupos polimerizables y los grupos arilo (por ejemplo, fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen aquellos ejemplificados en la presente para los compuestos dopantes quirales B de la Fórmula (I) (que incluyen aquellos de la Fórmula (IA) y Fórmula (IB) indicados a continuación). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender uno o más grupos de las Fórmulas (i) a (iii) que se indicaron anteriormente como significados para A₁ y A₂ en la Fórmula (I) (y Fórmulas (IA) y (IB)) que, en general, se unen a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Los ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos que son adecuados para usar en la presente invención incluyen

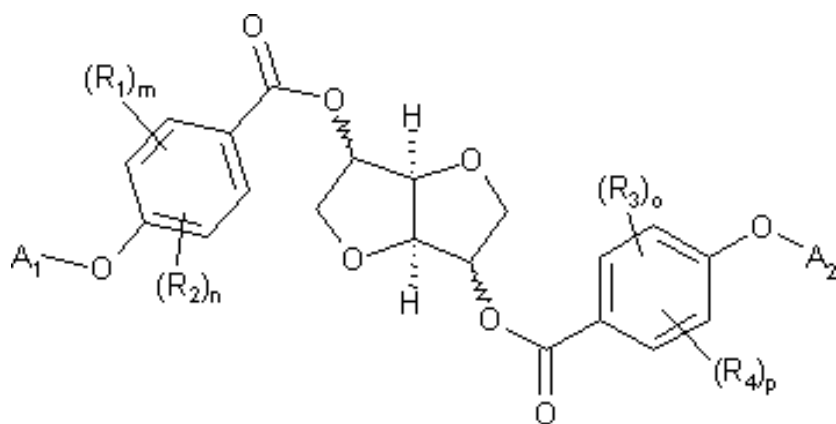
50 bis[4-({[4-(acrililoilo)butoxi]carbonilo}oxi)benzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;

4-({[4-(acrililoilo)butoxi]carbonilo}oxi)-2-metilbenzoato de 4-({[4-({[4-

- (acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)benzoil]oxi}-2-metoxifenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-2-metil-benzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-2-metil-benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3-metoxibenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3-metoxi-benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3-metoxibenzoil]oxi}-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3,5-dimetoxi-benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-di-metoxibenzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonilo}oxi)-3-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxifenilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil]oxi)-3-metilfenilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil]oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoil-oxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoil]oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoil]oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoil-oxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoil]oxi)-2-metoxifenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)-butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil]oxi)-3-metoxifenilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)-butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil]oxi)-3-metoxifenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoato} de 2-etoxibencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxibencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)bencen-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoil-oxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({[4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil]oxi)-2-(propan-2-iloxi)fenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)bencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetil-benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)bencen-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetil-benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)bencen-1,4-diilo; y
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxi-benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)bencen-1,4-diilo.

Uno o más compuestos colestéricos (es decir, dopantes quirales) B para usar en la composición de precursor de CLCP preferentemente comprende al menos un grupo polimerizable.

- Los ejemplos adecuados de uno o más compuestos dopantes quirales B incluyen los de la Fórmula (I):



(I)

en donde:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo y C_1 - C_6 alcoxi;

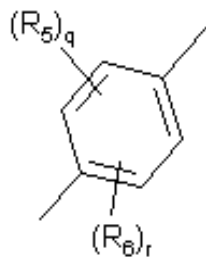
5 A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):

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

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

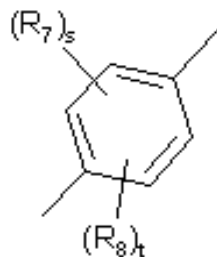
(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 indica un grupo de la fórmula



10

D_2 indica un grupo de la fórmula

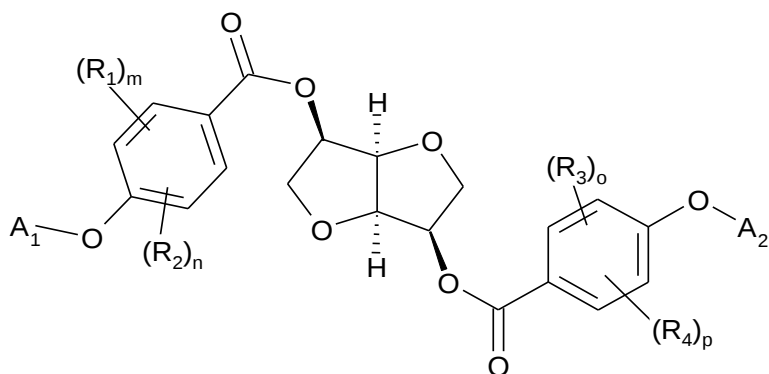


m , n , o , p , q , r , s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

En una forma de realización, uno o más compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados de isomanida de la Fórmula (IA):



(IA)

en donde:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 independientemente indican C_1-C_6 alquilo y C_1-C_6 alcoxi;

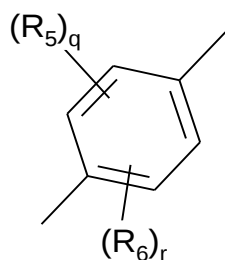
5 A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):

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

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

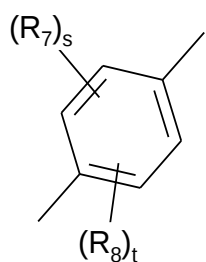
(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 indica un grupo de la fórmula



10

D_2 indica un grupo de la fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

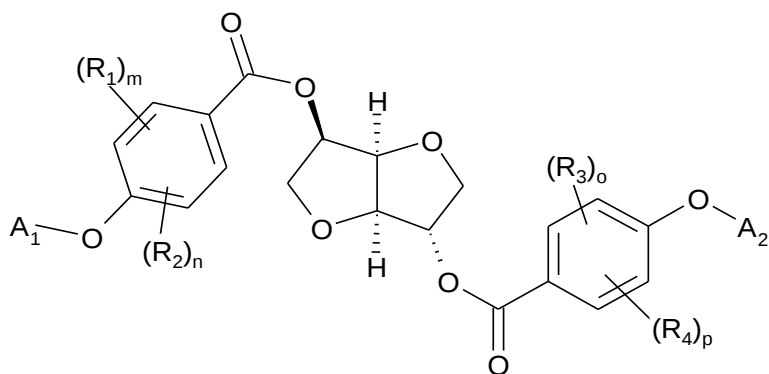
15 z es igual a 0 si y es igual a 0, y z es igual a 1 si y es igual a 1 a 6.

En una forma de realización de los compuestos de la Fórmula (IA) (y de los compuestos de la Fórmula (I)), $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 independientemente indican C_1-C_6 alquilo. En una forma de realización alternativa, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 en la Fórmula (IA) (y en la Fórmula (I)) independientemente indican C_1-C_6 alcoxi.

20 En otra forma de realización de los compuestos de la Fórmula (I) y de las Fórmula (IA), A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de la fórmula $-(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1, R_2, R_3 y R_4 independientemente indican C_1-C_6 alquilo; y m, n, o y p independientemente indican 0, 1 o 2. En otra forma de realización A_1 y A_2 en la Fórmula (I) y en la Fórmula (IA) independientemente indican un grupo de la

fórmula $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente indican $C_1\text{-C}_6$ alcoxi; y m , n , o y p independientemente indican 0, 1 o 2.

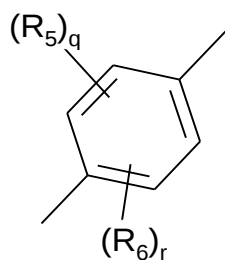
- En otra forma de realización de los compuestos de la Fórmula (IA) (y de la Fórmula (I)), A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de la fórmula $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ y/o de la fórmula $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican $C_1\text{-C}_6$ alquilo. En una forma de realización alternativa, A_1 y A_2 en la Fórmula (IA) (y en la Fórmula (I)) independientemente indican un grupo de la fórmula $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$ y/o un grupo de la fórmula $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$; y R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican $C_1\text{-C}_6$ alcoxi.
- En otra forma de realización, uno o más compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados de isosorbida representados por la Fórmula (IB):



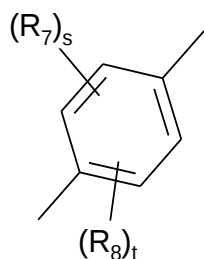
(IB)

en donde:

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican $C_1\text{-C}_6$ alquilo y $C_1\text{-C}_6$ alcoxi;
- A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):
- (i) $-\text{[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
- (ii) $-\text{C(O)-D}_1\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
- (iii) $-\text{C(O)-D}_2\text{-O-[(CH}_2\text{)}_y\text{-O]}_z\text{-C(O)-CH=CH}_2$;
- D_1 indica un grupo de la fórmula



D_2 indica un grupo de la fórmula



m , n , o , p , q , r , s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

En una forma de realización de los compuestos de la Fórmula (IB), R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ independientemente indican C₁-C₆ alquilo. En una forma de realización alternativa, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ en la Fórmula (IB) independientemente indican C₁-C₆ alcoxi.

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

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

En una forma de realización preferida, los grupos alquilo y alcoxi de R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ en las Fórmulas (I), (IA) y (IB) pueden comprender 3, 4, 6 o 7 átomos de carbono y, en particular, 4 o 6 átomos de carbono.

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

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

Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos dopantes quirales B de la Fórmula (I) que son adecuados para usar en la presente invención incluyen

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

(3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-

4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de hexahidrofuro[3,2-b]furan-3-ilo;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 5 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 10 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxi-5-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 15 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]benzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil]oxi]benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]-2,5-dimetilbenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil]oxi]-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 20 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]-2-metilbenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-metoxibenzoil]oxi]-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxi-5-metilbenzoil]oxi]-2-metilbenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-5-metoxi-2-metilbenzoil]oxi]-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 25 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil]oxi]benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil]oxi]benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)benzoil]oxi]-2-etoxi-5-metilbenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-5-etoxi-2-metilbenzoil]oxi]benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol
- 30 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-3-etoxibenzoil]oxi]benzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metilbenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-5-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metilbenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 35 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-metoxibenzoil]oxi]-2-etoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil]oxi]-2-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil]oxi]-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol; y
- 2,5-bis-O-(4-[[4-(acriloiloxi)-2-etoxibenzoil]oxi]-3-metoxibenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol.
- 40 Uno o más compuestos dopantes quirales B, en general, están presentes en una concentración total de 0,1 % a 30 % en peso, por ejemplo, de 0,1 % a 25 %, o de 0,1 % a 20 % en peso, en función del peso total de la composición de precursor. Los mejores resultados se obtienen con frecuencia con concentraciones de 3 % a 10 % en peso, por ejemplo, de 5 % a 8 % en peso, en función del peso total de la composición de precursor. Uno o más compuestos nemáticos A están a menudo presentes en una concentración de 30 % a
- 45 50 % en peso, en función del peso total de una composición de precursor.

La composición de precursor para producir la capa de CLCP de la marcación de la presente invención se

puede aplicar a la superficie de un soporte (sustrato) que tiene el código imprimible o sobre la superficie de la capa de distribución de láminas mediante cualquier método adecuado para formar una capa de CLCP, por ejemplo, mediante recubrimiento por aspersión, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por pantalla y recubrimiento por cortina.

5 El espesor de la composición de precursor aplicada, después de la curación, de acuerdo con las técnicas de aplicación descritas anteriormente, en general, son de al menos 1 μm , por ejemplo, al menos 3 μm , o al menos 4 μm , y, en general, son de no más de 20 μm , por ejemplo, no más de 15 μm , no más de 12 μm , no más de 10 μm , o no más de alrededor de 5 μm .

10 La composición de precursor de CLCP generalmente comprende un solvente para ajustar su viscosidad a un valor que es adecuado para la técnica de aplicación empleada. Los valores de viscosidad típicos están, a menudo, en un rango de alrededor de 4 a alrededor de 30 mPa.s a 25 °C. Los solventes adecuados son conocidos por los expertos en el arte. Los ejemplos no limitantes de estos incluyen solventes orgánicos apróticos y levemente polares de baja viscosidad, tales como metiletilcetona (MEK), acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno y mezclas de dos o más mezclas.

15 Si se desea curar/polimerizar mediante radiación UV una composición de precursor de CLCP para usar en la presente invención, la composición también comprende al menos un fotoiniciador que muestra una solubilidad considerable en la composición. Los ejemplos no limitantes de los diversos fotoiniciadores adecuados incluyen α -hidroxicetonas, tales como 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y una mezcla (por ejemplo, alrededor de 1:1) de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y uno o más de benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; fenilglioxilatos, tales como metilbenzoilformiato y una mezcla de 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etiléster del ácido oxi-fenil-acético y 2-[2-hidroxi-etoxi]-etiléster del ácido oxi-fenil-acético; cetales de bencildimetilo tales como alfa, alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona; α -aminocetonas, tales como 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona; óxido de fosfina y derivados de óxido de fosfina, tales como óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina; bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilo proporcionados por Ciba; y también derivados de tioxantona, tales como Speedcure ITX (CAS 142770-42-1), Speedcure DETX (CAS 82799-44-8), Speedcure CPTX (CAS 5495-84-1-2 o CAS 83846-86-0) proporcionados por Lambson.

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

La composición de precursor para producir la capa de CLCP de la marcación de la presente invención también puede comprender diversos componentes opcionales que son adecuados y/o convenientes para lograr una propiedad deseada particular de la capa de CLCP y, en general, puede comprender cualquier componente/sustancia que no afecte en forma negativa la detectabilidad (legibilidad) del código imprimible debajo de la capa de CLCP. Los ejemplos no limitantes de dichos componentes opcionales son tensioactivos, resinas, compuestos de silano, sensibilizadores para los fotoiniciadores (si estuvieran presentes), etc. Por ejemplo, la composición puede comprender uno o más compuestos de silano que muestran una solubilidad considerable en la composición. Los ejemplos no limitantes de compuestos de silano adecuados incluyen, opcionalmente, silanos polimerizables, tales como aquellos de la fórmula $R_1R_2R_3\text{-Si-R}_4$, en donde R_1 , R_2 y R_3 representan, independientemente, alcoxi y alcoxialcoxi que tienen un total de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, y R_4 representa vinilo, alilo, (C_{1-10}) alquilo, (met)acriloxi (C_{1-6}) alquilo y glicidiloxi (C_{1-6}) alquilo, tales como viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, octiltrietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano de la familia de Dynasylan®, suministrados por Evonik.

Después de aplicar la composición de precursor sobre al menos una parte del código imprimible en un soporte temporal o permanente en forma de una capa, la composición de precursor alcanza un estado de cristal líquido quiral. Con ese fin, generalmente se calienta la composición de precursor, por lo cual el solvente contenido en la composición, si está presente, se evapora, y se produce la promoción del estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura que se usa para evaporar el solvente y para promover la formación del estado de cristal líquido depende de los componentes de la composición de precursor y, en muchos casos, oscila de 55 °C a 150 °C, por ejemplo, de 55 °C a 100 °C, preferentemente de 60 °C a 100 °C. Los ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales, en particular, fuentes de radiación, tales como, por ejemplo, una lámpara IR. El tiempo de calentamiento necesario depende de diversos factores, tales como los componentes de la composición de precursor, el tipo de dispositivos de calentamiento y la intensidad del calentamiento (salida de energía del

dispositivo de calentamiento). En muchos casos, un tiempo de calentamiento de 1 segundo a 30 segundos, tal como no más de 20 segundos, no más de 10 segundos, o no más de 5 segundos es suficiente. Una vez que se logró el estado de cristal líquido quiral, se cura la composición, por ejemplo, mediante la exposición a radiación UV (siempre que haya un fotoiniciador en la composición).

5 Aun en otra forma de realización de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención, las propiedades ópticas (por ejemplo, cambio de color) de la capa se pueden modificar en una o más de sus áreas. Los ejemplos de métodos mediante los cuales se puede realizar esta modificación se describen, por ejemplo, en WO 2011/069689, WO 2011/069690, WO 2011/069691 y WO 2011/069692, mencionadas anteriormente, así como en WO 2012/076533 y WO 2012/076534.

10 A continuación se describen algunos de los métodos que se pueden usar para modificar las propiedades ópticas de la capa de CLCP de la marcación de acuerdo con la presente invención.

Por ejemplo, después de aplicar la composición de precursor de CLCP sobre al menos una parte del código imprimible o la capa de distribución de láminas y de calentarla hasta alcanzar un estado de cristal líquido quiral, se pueden aplicar sobre la composición de precursor en una o más de sus áreas al menos una
15 composición modificadora que modifica el estado de cristal líquido quiral localmente en una o más áreas (opcionalmente, después del calentamiento, en función del tipo de composición modificadora).

Más específicamente, después de la aplicación de la composición de precursor de CLCP y de la formulación de un estado de cristal líquido quiral, se puede aplicar (al menos una) composición modificadora sobre una o más áreas de la composición de precursor de CLCP aplicada en el estado de cristal líquido quiral. La
20 composición modificadora puede cambiar el estado de cristal líquido quiral (opcionalmente, después del calentamiento, en función del tipo de composición modificadora). La composición modificadora se puede aplicar mientras la composición de precursor de CLCP está aún en un estado calentado (por ejemplo, inmediatamente después de que se completó la operación de calentamiento) o se puede aplicar después de que la composición de precursor de cristal líquido quiral se enfrió al menos en cierta medida (por ejemplo, cuando está sustancialmente a temperatura ambiente).

En función de su naturaleza, la composición modificadora generalmente modifica el estado de cristal líquido quiral desde un estado (predominantemente o sustancialmente) anisotrópico que se caracteriza por propiedades ópticas específicas (por ejemplo, cambio de color):

(i) un estado de cristal líquido (predominantemente o sustancialmente) isotrópico en donde las
30 propiedades del cambio de color del estado de cristal líquido están sustancialmente ausentes y/o ya no se pueden detectar a simple vista, o

(ii) un estado de cristal líquido quiral modificado con al menos una propiedad óptica diferente de una propiedad óptica correspondiente del estado de cristal líquido quiral inicial.

La composición modificadora puede ser o comprender, por ejemplo, un agente modificador. El agente modificador generalmente comprende uno o más compuestos orgánicos apróticos, que son líquidos a temperatura ambiente y tienen, preferentemente, un momento dipolar relativamente alto y una constante dieléctrica relativamente alta. Los ejemplos no limitantes de estas cetonas que tienen de 3 a alrededor de 6 átomos de carbono, alquilésteres y dialquilamidas de ácidos carboxílicos que comprenden un total de 2 a
40 alrededor de 6 átomos de carbono, dialquilsulfóxidos que comprenden un total de 2 a alrededor de 4 átomos de carbono, y nitrobenzono opcionalmente sustituido (por ejemplo, sustituido con alquilo), tal como dimetilcetona, metiletilcetona, ciclohexanona, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, nitrobenzono, nitrotolueno y mezclas de dos o más de estos. Los compuestos preferidos para usar en el agente modificador incluyen acetona, metiletilcetona y acetato de etilo.

Un agente modificador para usar en la modificación de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención puede comprender también una o más resinas para ajustar su viscosidad. Por supuesto, las resinas deben ser compatibles con la técnica de aplicación (por ejemplo, impresión) que se desea usar. Los ejemplos no limitantes de resinas que pueden ser adecuadas, en función de circunstancias particulares, incluyen resinas de poliésteres, tales como DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH
50 912, LH 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 823, LH 826, LH 828, LH 830, LH 831, LH 832, LH 833, LH 838, LH898, LH 908, LS436, LS615, P1500, S1218, S1227, S1247, S1249, S1252, S1272, S1401, S1402, S1426, S1450, S1510, S1606, S1611, S243, S320, S341, S361, S394 y S EP1408 de Evonik. También se pueden usar resinas adecuadas conocidas por los expertos

en el arte. En una forma de realización, las resinas se seleccionan de DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744 de Evonik. Un rango de concentración típico para las resinas es de 3 % a 15 % en peso, en función del peso total del agente modificador.

5 Cuando el agente modificador comprende un solvente o una mezcla de solvente, después de la evaporación del solvente, el estado de cristal líquido quiral inicial cambia localmente (en una o más áreas) de un estado (predominantemente o sustancialmente) anisotrópico a un estado (predominantemente o sustancialmente) isotrópico.

10 En otra forma de realización, la composición modificadora puede ser o comprender una segunda composición de precursor de CLCP. La segunda composición de precursor que se aplica en una o más áreas de la capa de la primera composición de precursor en el estado de cristal líquido quiral inicial puede ser igual o diferente de la primera composición de precursor. Asimismo, todo lo que se indicó anteriormente con respecto a la primera composición de precursor (por ejemplo, componentes, métodos de aplicación, etc.) se aplica de igual manera, sin excepción, también a la segunda composición de precursor.

15 Si la segunda composición de precursor es diferente de la primera composición de precursor, las diferencias pueden referirse, por ejemplo, a uno o más de los compuestos A y B que están presentes en estas composiciones y/o a las concentraciones de uno o más de estos compuestos. Por ejemplo, una diferencia, o la única, entre estas composiciones puede ser que uno o más de los compuestos dopantes quirales B (o todos ellos) están presentes en la segunda composición en concentraciones que son diferentes de las concentraciones correspondientes en la primera composición. Asimismo, una diferencia, o la única, entre la
20 primera y la segunda composición puede ser que los compuestos dopantes quirales B en la primera composición son de la Fórmula (I) anterior y/o de Fórmulas relacionadas, y al menos uno o más compuestos dopantes quirales B en la segunda composición es diferente de la Fórmula (I) y/o fórmulas relacionadas. Por ejemplo, al menos uno de los compuestos dopantes quirales B en la segunda composición puede ser un derivado de isosorbida o isomanida como se describe, por ejemplo, en EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139 y en la patente estadounidense N.º 6.589.445.

Después de la aplicación (por ejemplo, deposición) de la segunda composición de precursor a una o más áreas de la capa formada por la primera composición de precursor en el estado de cristal líquido quiral inicial que tiene propiedades ópticas iniciales, la segunda composición de precursor alcanza un segundo
30 estado de cristal líquido quiral que tiene propiedades ópticas diferentes. Con ese fin, se calienta al menos una parte de las áreas sobre las cuales se aplicó la segunda composición de precursor; el solvente contenido en la composición, si está presente, se evapora, y se produce la promoción del segundo estado de cristal líquido quiral deseado. La temperatura que se usa para evaporar el solvente y para promover la formación del segundo estado de cristal líquido depende de los componentes de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral y, en muchos casos, oscila de alrededor de 55 °C a alrededor de 150 °C, por ejemplo, de alrededor de 55 °C a alrededor de 100 °C, preferentemente de alrededor de 60 °C a
35 alrededor de 100 °C. Los ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales y, en particular, fuentes de radiación, tales como una lámpara IR.

Aun en otra forma de realización, la composición modificadora para usar en la presente invención puede ser o comprender una composición dopante quiral. La composición dopante quiral comprende, preferentemente, uno o más (por ejemplo, 1, 2, 3 o 4) compuestos dopantes quirales C de la Fórmula (I) antes indicada y/o fórmulas relacionadas. En una forma de realización de mayor preferencia, la composición dopante quiral comprende al menos un compuesto dopante quiral C y al menos otro dopante quiral D que es diferente de un compuesto de la Fórmula (I) y fórmulas relacionadas. Al menos un compuesto dopante quiral D se puede
40 seleccionar, por ejemplo, de los derivados de isosorbidas e isomanidas que se describen, por ejemplo, en EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139 y la patente estadounidense N.º 6.589.445.

Como compuestos dopantes quirales C que están presentes, preferentemente, en la composición dopante quiral B, se pueden usar, por ejemplo, los compuestos dopantes quirales B antes indicados. En consecuencia, lo que se indicó anteriormente con respecto a los compuestos B se aplica de igual manera, y sin excepción, a los compuestos C. Además, cabe destacar que un (o el único) compuesto dopante quiral C presente en la composición dopante quiral puede ser idéntico a un (o al único) compuesto dopante quiral B presente en la composición de precursor de cristal líquido quiral.

En general, la composición dopante quiral comprende uno o más de los compuestos dopantes quirales en una concentración total de 0,1 % a 30 % en peso, por ejemplo, de 0,1 % a 25 %, o de 0,1 % a 20 % en

peso, en función del peso total de la composición. A menudo, la concentración total es de 3 % a 10 % en peso, por ejemplo, de 5 % a 8 % en peso, en función del peso total de la composición dopante quiral.

La composición dopante quiral generalmente comprende un solvente para ajustar su viscosidad a un valor adecuado para la técnica de aplicación empleada (por ejemplo, impresión). Los solventes adecuados son conocidos por los expertos en el arte. Los ejemplos no limitantes de estos incluyen solventes orgánicos apróticos y levemente polares de baja viscosidad, tales como, metiletilcetona (MEK), acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno y mezclas de dos o más mezclas.

Después de la aplicación de la composición dopante quiral a una o más áreas de la composición de precursor de CLCP en el estado de cristal líquido quiral inicial, se lleva una o más de las áreas a un estado de cristal líquido quiral modificado que tiene propiedades ópticas modificadas. Para ello, se calienta una o más de las áreas sobre las cuales se aplicó la composición dopante quiral, se evapora el solvente contenido en la composición, si lo hubiera, y se produce la promoción del estado de cristal líquido quiral modificado deseado. La temperatura que se usa para evaporar el solvente y para promover la formación del estado de cristal líquido modificado depende, por ejemplo, de los componentes de la composición dopante quiral y, en muchos casos, oscila de 55 °C a 150 °C, por ejemplo, de 55 °C a 100 °C, preferentemente de 60 °C a 100 °C. Los ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales, en particular, fuentes de radiación, tales como una lámpara IR.

La aplicación de la composición modificadora se realiza sobre una o más áreas de la composición de precursor en el estado de cristal líquido quiral inicial, preferentemente, con una técnica de impresión y, en particular, una técnica seleccionada de impresión por inyección de tinta continua, impresión por inyección de tinta por goteo, impresión por inyección de tinta de válvula y recubrimiento por aspersión. En una forma de realización preferida, se usan técnicas de inyección de tinta para aplicar la composición modificadora. Las impresoras de inyección de tinta industriales, utilizadas comúnmente para numerar, codificar y marcar aplicaciones en líneas de acondicionamiento, y las prensas de impresión, son particularmente adecuadas. Las impresoras de inyección de tinta preferidas son impresoras de inyección de tinta continua de una sola boquilla (también denominadas impresoras ráster o deflectoras de varios niveles) e impresoras de inyección de tinta por goteo controlado, en particular, impresoras de inyección de tinta de válvula. Las áreas modificadas de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención se pueden presentar en cualquier forma o patrón, por ejemplo, un logo, una figura geométrica, tal como un cuadrado, un diseño gráfico, etc.

Por supuesto, es posible usar más de una composición modificadora y aplicar estas composiciones de manera simultánea y/o sucesiva sobre la (primera) composición de precursor aplicada (por ejemplo, en diferentes áreas de la primera composición de precursor aplicada).

La capa de CLCP modificada de la marcación de acuerdo con la presente invención se obtiene finalmente mediante la curación y/o polimerización de la composición de precursor en el estado de cristal líquido quiral inicial que se modificó localmente (en una o más áreas) mediante la aplicación de la composición modificadora. La fijación o el endurecimiento se realizan, preferentemente, mediante irradiación con luz UV, que induce la polimerización de los grupos polimerizables presentes en la composición de precursor (y, opcionalmente, en la composición modificadora).

Aun otro método posible para modificar las propiedades ópticas de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención en una o más de sus áreas (cuyo método se puede usar solo o en combinación con uno o más de los métodos para modificar las propiedades ópticas de una capa de CLCP indicados anteriormente) implica el uso de una sal en la composición de precursor de CLCP, en combinación con una capa o patrón de una resina para modificación que está en contacto con la composición de precursor no curada aplicada en el estado de cristal líquido quiral (por ejemplo, en forma de una capa o un patrón intermedio entre el código imprimible y la capa de la composición de precursor de CLCP aplicada). Por supuesto, la capa o el patrón de resina para modificación no deben interferir en la detectabilidad (por ejemplo, legibilidad) del código imprimible de la marcación de la presente invención.

Más específicamente, la composición de precursor de CLCP puede comprender, al menos, una sal que cambia (generalmente, de una manera dependiente de la concentración) la posición de una banda reflectora selectiva (λ_{max}) exhibida mediante la composición (en un estado de cristal líquido quiral) en comparación con la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante una composición (de otro modo, idéntica) que no contiene al menos una sal. Asimismo, la resina para modificación en contacto con el patrón o la capa de CLCP no curados cambia la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante la composición de

precursor de cristal líquido quiral que comprende al menos una sal (cuando se encuentra en estado de cristal líquido quiral) en una o más de las áreas. Como se usa en la presente, la expresión “resina para modificación” incluye las resinas curadas que se indican más adelante, y también incluyen resinas acuosas, tales como resinas de poliamida (por ejemplo, CAS N.º 175893-71-7, CAS N.º 303013-12-9, CAS N.º 393802-62-5, CAS N.º 122380-38-5, CAS N.º 9003-39-8), resinas de alquido (por ejemplo, del tipo de poliéster) y poliácridatos.

Al menos la sal que cambia la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante la capa de CLCP se puede seleccionar de sales de metal y de sales de amonio (preferentemente, cuaternario).

Por ejemplo, al menos una sal puede comprender al menos una sal de un metal, tal como un metal alcali o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Li, Na), por ejemplo, uno o más de perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, carbonato de sodio, cloruro de sodio, nitrato de sodio y/o una o más sales de amonio (sustituidas orgánicamente), tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, uno o más de perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

Asimismo, al menos uno o más de los monómeros polimerizables usados para proporcionar una resina para modificación en la presente invención pueden comprender, al menos, dos enlaces carbono-carbono insaturados y/o al menos uno de uno o más de los monómeros polimerizables puede comprender al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de O, N y S y, en particular, de O y/o N. Por ejemplo, al menos uno de uno o más de los monómeros polimerizables usados para proporcionar la resina para modificación puede comprender uno o más grupos de las fórmulas $H_2C=CH-C(O)-$ o $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$. Los ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos de poliéter modificados por amina), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos de poliéster modificados por amina), acrilatos de poliéster hexafuncional, acrilatos de poliéster tetrafuncional, acrilatos de uretano difuncional aromático, acrilatos de uretano difuncional alifático, acrilatos de uretano trifuncional alifático, acrilatos de uretano hexafuncional alifático, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi de bisfenol A, acrilatos de epoxi de bisfenol A modificado, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos epoxi modificados por ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos de fenol etoxilado, diacrilatos de polietilenglicol, diacrilatos de neopentilglicol propoxilado, derivados de bisfenol A diacrilado, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexandiol, diacrilatos de tripropilenglicol, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilol propano, hexaacrilatos de dipentaeritritol, mezclas de tri- y tetraacrilatos de pentaeritritol, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexandiol, triacrilatos de trimetilol propano etoxilado, y diacrilatos de tripropilenglicol.

En otra forma de realización, la resina para modificación para cambiar la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante la capa de CLCP curada que contiene sal de la marcación de la presente invención puede comprender una resina curada por radiación, por ejemplo, una resina curada con UV.

Asimismo, en lugar de proporcionar una capa o un patrón de resina para modificación entre una capa de composición de precursor de CLCP que contiene sal y el código imprimible, se pueden proporcionar una capa o un patrón de resina para modificación debajo del código imprimible. De esta manera, la composición de precursor de CLCP que contiene sal entra en contacto directo con la capa o el patrón de resina para modificación solo en aquellas áreas que no están cubiertas por la tinta del código imprimible (por ejemplo, en las áreas de una matriz de datos que no están en blanco). En consecuencia, en este caso, una modificación de las propiedades ópticas de la capa de CLCP mediante la resina para modificación solo se produce en aquellas áreas de la capa de CLCP que corresponden a las áreas de la capa o el patrón de resina para modificación que no tienen (impresión de) tinta sobre ellas.

Aun en otro aspecto de la marcación de la presente invención, la capa o el patrón de resina para modificación opcionales debajo del código imprimible se pueden reemplazar por una capa o un patrón de CLCP que difieren de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención con respecto a, al menos, una propiedad óptica, preferentemente, el color y/o la polaridad de la luz reflejada por el material de CLCP. En combinación con una tinta del código imprimible que no es transparente para la luz reflejada por la capa o el patrón de CLCP debajo de aquel, por ejemplo, el color de la marcación de la presente invención en áreas libres de tinta es diferente del color de la marcación en áreas que están cubiertas por tinta utilizada para producir el código.

La composición de precursor para proporcionar la capa o el patrón de CLCP opcionales debajo del código imprimible de la marcación de la presente invención es diferente de la composición de precursor para producir la capa de CLCP de la marcación de la presente invención en uno o más sentidos. Una o más diferencias pueden estar relacionadas, por ejemplo, con uno o más de los compuestos A y B presentes en estas composiciones y/o en las concentraciones de uno o más de estos compuestos. Por ejemplo, una, o la única, diferencia entre estas composiciones puede ser que uno o más de los compuestos dopantes quirales B (o todos ellos) están presentes en la composición de precursor en concentraciones diferentes de las concentraciones en la otra composición de precursor. Asimismo, una diferencia, o la única, entre la primera y la segunda composición puede ser que los compuestos dopantes quirales B en una composición son de la Fórmula (I) anterior y/o de fórmulas relacionadas, y al menos uno o más compuestos dopantes quirales B en la otra composición es diferente de la Fórmula (I) y/o fórmulas relacionadas.

Aun en otro aspecto de la marcación de acuerdo con la presente invención, la capa de CLCP de aquella puede comprender uno o más materiales que tienen propiedades detectables (por ejemplo, propiedades ópticas y, en particular, espectrales) que son diferentes de una propiedad de la capa de CLCP en sí misma para aumentar más la complejidad y reducir más la reproducibilidad de la marcación de la presente invención. Por supuesto, estos materiales no deben interferir en la detectabilidad (por ejemplo, legibilidad) del código imprimible debajo de la capa de CLCP. Por ejemplo, uno o más materiales pueden incluir uno o más de los siguientes: láminas, fibras, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos, tinturas, pigmentos, materiales absorbentes que absorben la radiación electromagnética en el rango UV y/o visible y/o IR, materiales luminiscentes, materiales fluorescentes, materiales fosforescentes, materiales de color, materiales fotocrómicos, materiales termocrómicos, materiales magnéticos y materiales que tienen una o más distribuciones del tamaño de partícula detectables (por ejemplo, que tienen una distribución del tamaño de partícula monomodal o polimodal). Uno o más materiales pueden estar presentes en la composición de precursor de la capa de CLCP en concentraciones individuales de, por ejemplo, de 0,001 % a 1 % en peso, en función del peso total de la composición de precursor. En una forma de realización, un material correspondiente puede comprender una o más funcionalidades que permiten que se fije químicamente a la composición para obtener la capa o el patrón.

Uno o más materiales luminiscentes, si los hubiera, pueden comprender uno o más compuestos de lantánido, por ejemplo, complejos de lantánidos y compuestos de β -diceto.

Los ejemplos no limitantes de materiales fluorescentes incluyen colorantes VAT, derivados de perileno, terrileno, quaterileno, tales como los descritos en US 2011/0293899 A1.

Los ejemplos no limitantes de pigmentos que son adecuados para usar en la presente invención incluyen aquellos descritos en WO 2008/000755.

Otros ejemplos no limitantes de uno o más materiales que tienen prioridades detectables diferentes de las propiedades detectables de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención en sí misma incluyen sales/complejos de metales de tierras raras (escandio, itrio y lantánidos, tales como Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb) y los actínidos.

Los ejemplos no limitantes de estas sales y complejos se describen en US 2010/0307376 A1, por ejemplo, los complejos de lantánidos luminiscentes de la fórmula:

$M_3[Ln(A)_3]$

en donde

M representa Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ , y combinaciones de estos;

en donde Ln representa un catión trivalente de tierras raras de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm y Yb; y

A representa un ligando heteroarilo de 5 o 6 miembros tridentado, cargado dinegativamente que tiene al menos un grupo carboxílico y que se sustituye opcionalmente con uno o más de hidroxilo, amino, C_1 - C_6 alcoxi (por ejemplo, metoxi, etoxi, isopropoxi, etc.), C_1 - C_6 alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, etc.). El grupo heteroarilo de 5 o 6 miembros se selecciona, por ejemplo, de piridina, imidazol, triazol, pirazol y pirazina.

Preferentemente, A representa un ligando seleccionado de ácido dipicolínico, ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-amino-2,6-piridincarboxílico, ácido 4-etoxipiridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-isopropoxipiridin-2,6-dicarboxílico y/o ácido 4-metoxipiridin-2,6-dicarboxílico y/o Ln se elige de Eu^{3+} , Yb^{3+} y/o

Tb³⁺.

Los ejemplos no limitantes de los materiales absorbentes de IR para usar en la composición de precursor de CLCP (y, por ende, en la capa de CLCP de la marcación de la presente invención) incluyen los descritos en WO2007/060133. Los ejemplos no limitantes de materiales específicos incluyen fluoruro de cobre(II) (CuF₂), hidroxifluoruro de cobre (CuFOH), hidróxido de cobre (Cu(OH)₂), hidrato de fosfato de cobre (Cu₃(PO₄)₂·2H₂O), fosfato de cobre anhidro (Cu₃(PO₄)₂), fosfatos básicos de cobre(II) (por ejemplo, Cu₂PO₄(OH), "libetenita", cuya fórmula se escribe, a veces, como Cu₃(PO₄)₂·2Cu(OH)₂; Cu₃(PO₄)(OH)₃, "cornetita", Cu₅(PO₄)₃(OH)₄, "Pseudomalaquita", CuAl₆(PO₄)₄(OH)₈·5H₂O "turquesa", etc.), pirofosfato de cobre (II) (Cu₂(P₂O₇)·3H₂O), pirofosfato de cobre(II) anhidro (Cu₂(P₂O₇)), metafosfato de cobre(II) (Cu(PO₃)₂, escrito más correctamente como Cu₃(P₃O₉)₂), fluoruro de hierro(II) (FeF₂·4H₂O), fluoruro de hierro(II) anhidro (FeF₂), fosfato de hierro(II) (Fe₃(PO₄)₂·8H₂O, "Vivianita"), fosfato de litio y hierro(II) (LiFePO₄, "trifilita"), fosfato de sodio y hierro(II) (NaFePO₄, "maricita"), silicatos de hierro(II) (Fe₂SiO₄, "fayalita"; Fe₂Mg₂SiO₄, "olivina"), carbonato de hierro(II) (FeCO₃, "ankerita", "siderita"); fosfato de níquel(II) (Ni₃(PO₄)₂·8H₂O) y metafosfato de titanio(III) (Ti(P₃O₉)). Asimismo, un absorbente de IR cristalino también puede ser un compuesto iónico mixto, es decir, donde 2 o más cationes participan en la estructura de cristal, por ejemplo, en Ca₂Fe(PO₄)₂·4H₂O, "anapaíta". De manera similar, 2 o más aniones pueden participar en la estructura como en los fosfatos básicos de cobre mencionados, donde OH⁻ está en el segundo anión, o incluso ambos juntos, como en fluoruro fosfato de hierro y magnesio, MgFe(PO₄)F, "vagnerita". Los ejemplos no limitantes adicionales de materiales para usar en la presente invención se describen en WO 2008/128714 A1.

Uno o más materiales magnéticos (que incluyen materiales de baja remanencia magnética o materiales de gran remanencia magnética) para el uso (opcional) en la capa de CLCP de la marcación de la presente invención pueden comprender al menos un material seleccionado de materiales ferromagnéticos, materiales ferrimagnéticos, materiales paramagnéticos y materiales diamagnéticos. Por ejemplo, los materiales magnéticos pueden comprender al menos un material seleccionado de metales y aleaciones de metales que comprenden al menos uno de los siguientes: hierro, cobalto, níquel y gadolinio. Asimismo, el material magnético puede comprender, entre otros, una aleación de hierro, cobalto, aluminio y níquel (con o sin cobre, niobio y/o tantalio), tal como Alnico, o una aleación de titanio, níquel, cobalto, aluminio y hierro, tal como Ticonal; y cerámicas. El material también puede comprender, al menos, un material seleccionado de compuestos de óxido inorgánico, tales como maghemita y/o hematita, ferritos de la fórmula MFe₂O₄, en donde M representa Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Cu o Zn, y granates de la fórmula A₃B₅O₁₂, en donde A representa La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu o Bi, y B representa Fe, Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn o Co.

Uno o más de los materiales pueden ser sustancialmente invisibles bajo la luz dentro del espectro visible, pero visibles bajo la luz fuera del espectro visible, tal como luz UV o IR. Por supuesto, los materiales también deben ser compatibles con el polímero de cristal líquido.

Los ejemplos no limitantes (y preferidos) adicionales de uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP de la marcación de la presente invención incluyen partículas y, en particular, láminas hechas de, o que comprenden, un material de CLCP que es al menos una propiedad óptica detectable diferente de la propiedad óptica correspondiente de la capa de CLCP en sí misma (por ejemplo, λ_{max}, polaridad de la luz reflejada, etc.). Las láminas correspondientes pueden estar distribuidas de manera aleatoria en la capa de CLCP y con frecuencia tienen un tamaño promedio (la dimensión más grande) de alrededor de 20 μm a alrededor de 100 μm. Pueden tener una distribución del tamaño de partícula monomodal o polimodal (por ejemplo, bimodal). Estas láminas son particularmente convenientes, porque actúan como pequeños espejos y perturbadores de la difusión o reflexión de la luz, lo cual complica la trayectoria de luz reflejada y hace que sea prácticamente imposible copiar el código por medios de reproducción convencionales, tales como fotocopiadoras.

Las partículas de láminas de CLCP también pueden estar presentes en forma de partículas o capas multicapas, tales como las descritas en la solicitud provisional estadounidense N.º 61/616.133, presentada el 27 de marzo de 2012, patente estadounidense N.º 13/801.053, presentada el 13 de marzo de 2013, o US 2010/0200649 A1. Las láminas multicapas descritas en este documento comprenden al menos dos capas de CLCP que comprenden una primera capa de CLCP que tiene un primer parámetro detectable, y una segunda capa de CLCP que incluye un segundo parámetro detectable, y al menos una capa adicional que incluye un tercer parámetro detectable, en donde al menos una capa adicional comprende un material que no es un polímero de cristal líquido quiral. El tercer parámetro detectable es diferente del primer parámetro detectable y del segundo parámetro detectable.

Si uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP de la marcación de acuerdo con la presente invención en sí misma están presentes en forma de partículas y/o láminas, pueden estar distribuidos de manera aleatoria en la composición de precursor de CLCP y, por ende, pueden estar distribuidos de manera aleatoria en la capa de CLCP final curada de la marcación de acuerdo con la presente invención. En combinación con métodos de detección adecuados para las propiedades detectables de uno o más materiales, esta distribución aleatoria de partículas/láminas puede ser explotada como un medio adicional para identificar/autenticar y/o rastrear y/o hacer el seguimiento un artículo que es proporcionado con una marcación de acuerdo con la presente invención (es decir, además del código imprimible y las propiedades ópticas de la capa de CLCP en sí misma). Esto mejora aún más la seguridad proporcionada por una marcación correspondiente.

Aun en otro aspecto de la marcación de la presente invención, una capa intermedia puede estar dispuesta entre la capa de CLCP y el código imprimible. Esta capa (que puede proporcionarse en toda el área o solo en una parte del área en donde el código imprimible está cubierto por la capa de CLCP) debe ser transparente, al menos para la radiación que participa en la detección (lectura) del código imprimible debajo de aquella. Al menos una capa intermedia puede comprender, por ejemplo, un barniz y, en particular y preferentemente, un barniz curado con UV. El barniz es, preferentemente, transparente para la radiación IR (y debe ser transparente para la radiación UV si el código imprimible está elaborado con una tinta absorbente de IR). Los barnices adecuados para este fin son conocidos por los expertos en el arte e incluyen las resinas para modificación que se indicaron anteriormente en conexión con la modificación de las propiedades ópticas de la capa de CLCP curada donde la composición de precursor de CLCP correspondiente comprende una sal adecuada. Un ejemplo específico no limitante de un barniz adecuado se indica en los Ejemplos a continuación.

La capa intermedia sirve para acomodar uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP de la marcación para aumentar más la complejidad de la marcación de la presente invención y/o para reducir más la reproducibilidad de la marcación, por ejemplo, mediante copiado. Los ejemplos de materiales adecuados para incorporar en la capa intermedia incluyen los materiales que pueden estar presentes en la capa de CLCP en sí misma y que se describieron anteriormente (por ejemplo, láminas, fibras, compuestos inorgánicos, compuestos orgánicos, tinturas, pigmentos, materiales absorbentes que absorben radiación electromagnética en el rango UV y/o visible y/o IR, materiales luminiscentes, materiales fluorescentes, materiales fosforescentes, materiales de color, materiales fotocrómicos, materiales termocrómicos, materiales magnéticos y materiales que tienen una o más distribuciones del tamaño de partícula).

En otras palabras, en lugar de incorporar uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP en la capa de CLCP de la marcación de la presente invención en sí misma, puede ser más conveniente o ventajoso incorporarlos en una capa intermedia donde puedan cumplir la misma función que en la capa de CLCP. Por supuesto, también es posible incluir uno o más materiales tanto en la capa de CLCP como en la capa intermedia. En este último caso, al menos una parte de uno o más de los materiales en la capa de CLCP generalmente es diferente de uno o más de los materiales en la capa intermedia.

Cabe destacar también que si la composición de precursor de CLCP comprende al menos una sal que cambia la posición de una banda reflectora selectiva ($\lambda_{\max}$) exhibida mediante la composición (en un estado de cristal líquido quiral) en comparación con la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante una composición (de otro modo, idéntica) que no contiene al menos una sal, al menos, una o más partes de la capa intermedia que comprenden uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP, pueden formarse con una resina para modificación indicada anteriormente, es decir, una resina que cambia la posición de la banda reflectora selectiva exhibida mediante la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que comprende al menos una sal (cuando está en estado de cristal líquido quiral). Por ende, la capa intermedia puede tener el doble objetivo de modificar la banda reflectora selectiva de la capa de CLCP dispuesta sobre ella (o al menos, partes de ella) y contener uno o más materiales que tienen propiedades detectables diferentes de una propiedad de la capa de CLCP (por ejemplo, láminas de CLCP que tienen una $\lambda_{\max}$ diferente y/o reflejan la luz polarizada circularmente de una polaridad diferente).

La incorporación preferida de una capa que incluye una distribución de láminas entre el código imprimible y la capa de CLCP proporciona una mejora adicional a la marcación para ayudar a permitir la inviolabilidad, el rastreo, etc. de un producto en el que está incluida la marcación. Como otro ejemplo, se observa que incluso

usando varios parámetros detectables, tales como más de dos tamaños diferentes de las láminas iguales y/o láminas diferentes y/o múltiples láminas diferentes, y/o elementos detectables, además de las láminas, se pueden obtener fácilmente posibilidades de codificación prácticamente ilimitadas con las láminas descritas en la presente. En cada situación, el código generado puede reflejar la naturaleza del conjunto total de información asociada a la naturaleza de las láminas usadas en la marcación. En consecuencia, se puede observar que aumentando la cantidad de parámetros detectables, las posibilidades de codificación son prácticamente ilimitadas. Véase, por ejemplo, la solicitud estadounidense N.º 13/801.053, presentada el 13 de marzo de 2013, o US 2010/0200649 A1.

La distribución de láminas puede comprender láminas planas, que, por un lado, tienen un tamaño bidimensional considerable (generalmente, 50 micrómetros o más), y por lo tanto, permiten una fácil detección y, al mismo tiempo, no se pierden fácilmente debido a la fricción, el desgaste o el aplastamiento del documento o artículo que tiene la marca, y que, por otro lado, tiene poco espesor, lo cual los hace compatibles con los procesos de impresión comunes. Las láminas pueden tener un espesor total de alrededor de 5 μm a alrededor de 100 μm . Véase, por ejemplo, la solicitud estadounidense N.º 13/801.053, presentada el 13 de marzo de 2013, o US 2010/0200649 A1.

Las láminas se aplican a una baja densidad de superficie, es decir, de modo que den como resultado una cantidad moderada de láminas presentes sobre la marcación, a fin de limitar el conjunto de datos que representan la marcación a un tamaño que se pueda tratar y almacenar fácilmente en el equipamiento de procesamiento existente y a una velocidad suficiente. La distribución aleatoria puede ser detectable en un área de al menos 1 mm^2 , preferentemente, 10 mm^2 , con mayor preferencia, 100 mm^2 . La densidad de láminas es, preferentemente, no superior a 1000 láminas/ mm^2 , con mayor preferencia, no superior a 100 láminas/ mm^2 , con mayor preferencia, no superior a 35 láminas/ mm^2 , y, aun con mayor preferencia, no superior a 7 láminas/ mm^2 .

La capa que incluye la distribución de láminas tiene un tamaño no microscópico lo suficientemente grande como para facilitar su localización y análisis en el documento o artículo.

El uso de una distribución de láminas como identificador requiere la lectura de esta distribución, y por ello debería incluir la presencia de una marca de referencia para ubicar esta distribución de láminas. Una ventaja de la presente invención es la presencia de un código monodimensional o bidimensional, que funciona no solo como una parte del identificador, sino también como una marca de referencia para ubicar en forma fácil y eficiente la distribución de láminas y crea un código único correspondiente que es útil para rastrear los objetivos. Otra ventaja de la marcación, de acuerdo con la presente invención, es la seguridad mejorada contra la alteración. Si el código monodimensional o el código bidimensional se alteran y se tornan ilegibles, conservan su función como marca de referencia, y aun así se puede obtener el código basado en la distribución de láminas.

Las láminas pueden comprender al menos una capa CLCP, y opcionalmente una o más capas adicionales, tales como una capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético. Al menos una parte de las láminas pueden ser láminas de polímero de cristal líquido quiral (CLCP) que tienen al menos una capa de CLCP. Tales polímeros reflejan un componente de luz polarizada circular; eso significa que, dentro de un rango de longitud de onda determinado, se refleja principalmente la luz que tiene un determinado estado de polarización circular (izquierdo o derecho, según el polímero). Los polímeros de cristal líquido colestérico tienen un orden molecular en forma de pilas moleculares dispuestas en forma de espiral. Este orden está en el origen de una modulación espacial periódica del índice de refracción del material, que, a su vez, da como resultado una transmisión/un reflejo selectivos de las longitudes de onda y polarizaciones de luz determinadas. La situación particular de la disposición molecular helicoidal en los CLCP hace que la luz reflejada sea de polarización circular, izquierda o derecha, según el sentido de rotación de la pila molecular helicoidal. Una marcación, que comprende una distribución aleatoria de láminas de CLCP, proporciona entonces el documento o artículo con una característica distintiva óptica única, detectable y distinguible mediante su reflejo específico de luz polarizada circular. Las láminas pueden aparecer en posiciones y orientaciones aleatorias en el artículo o documento impreso. La marcación, que puede ser prácticamente transparente, pero distinguible desde el fondo mediante el efecto de polarización, se puede usar en todo tipo de aplicaciones de autenticación, identificación y rastreo y/o hacer el seguimiento, para todo tipo de documentos o productos.

Se usa una composición de precursor de cristal líquido quiral para obtener una lámina de CLCP. La composición de precursor de cristal líquido quiral preferentemente comprende una mezcla de (i) uno o más compuestos (de precursor) nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos (es decir, dopante quiral)

B (incluso colesterol) que son capaces de producir un estado colestérico de la composición. El paso del estado colestérico que se puede obtener depende de la relación relativa de los compuestos nemáticos y colestéricos. Generalmente, la concentración (total) de uno o más compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quiral para usar en la presente invención es de alrededor de 5 a
 5 alrededor de 20 veces la concentración (total) de uno o más compuestos colestéricos B. Por ende, la capa de polímero de cristal líquido quiral puede estar formada por una composición de precursor de cristal líquido quiral que comprende (i) uno o más (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o más y, en particular, al menos 2) compuestos nemáticos A diferentes y (ii) uno o más (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o más) compuestos dopantes quirales B diferentes que son capaces de provocar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal
 10 líquido quiral cuando esta se calienta. Asimismo, uno o más de los compuestos nemáticos A y uno o más de los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, uno o más de los compuestos nemáticos A y uno o más de los compuestos dopantes quirales B pueden comprender al menos un grupo polimerizable. Al menos un grupo polimerizable puede comprender, por ejemplo, un grupo que puede participar en la polimerización de los
 15 radicales libres y, en particular, un enlace carbono-carbono insaturado (preferentemente, activado), tal como un grupo de la fórmula $H_2C=CH-C(O)-$.

La composición de precursor de cristal líquido quiral preferentemente comprende una mezcla de (i) uno o más compuestos (de precursor) nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos (es decir, dopante quiral) B (incluso colesterol) que son capaces de producir un estado colestérico de la composición. El paso
 20 del estado colestérico que se puede obtener depende de la relación relativa de los compuestos nemáticos y colestéricos. Generalmente, la concentración (total) de uno o más de los compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quiral para usar en la presente invención es de alrededor de 5 a alrededor de 20 veces la concentración (total) de uno o más de los compuestos colestéricos B.

Los compuestos (de precursor) nemáticos A que son adecuados para usar en la composición de precursor de cristal líquido quiral son conocidos en el arte; cuando se usa solo (es decir, sin compuestos colestéricos) se disponen por sí solos en un estado caracterizado por su birrefringencia. Los ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que son adecuados para usar en la presente invención se describen en, por ejemplo, WO 93/22397, WO 95/22586, EP-B-0 847 432, patente estadounidense N.º 6.589.445, US
 25 2007/0224341 A1.

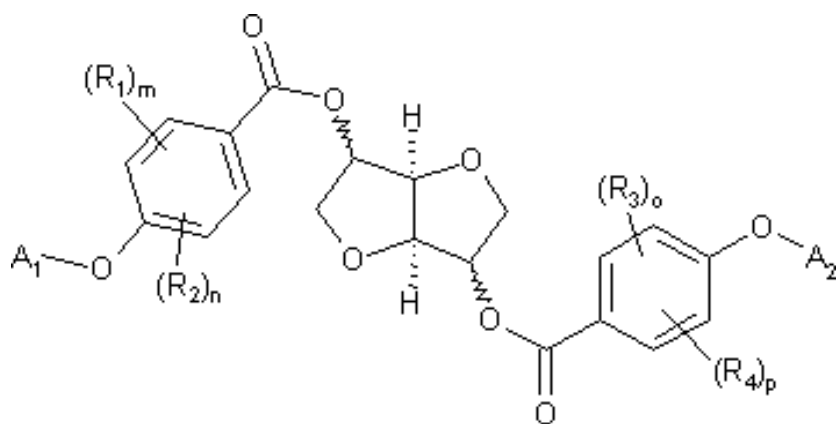
Una clase preferida de compuestos nemáticos para usar en la presente invención comprende uno o más (por ejemplo, 1, 2 o 3) grupos polimerizables, idénticos o diferentes entre sí, por molécula. Los ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de participar en la polimerización de radicales libres y, en particular, grupos que comprenden enlaces dobles o triples de carbono-carbono, tales como una porción de acrilato, una porción de vinilo o una porción acetilénica. Los grupos polimerizables de particular
 30 preferencia son porciones de acrilato.

Los compuestos nemáticos para usar en la presente invención también pueden comprender uno o más (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 o 6) grupos aromáticos opcionalmente sustituidos, preferentemente, grupos fenilo. Los ejemplos de sustituyentes opcionales de los grupos aromáticos incluyen aquellos que se indican en la presente como los ejemplos de grupos sustituyentes en los anillos de fenilo de compuestos dopantes
 40 quirales de la Fórmula (I) tales como, por ejemplo, grupos alquilo y alcoxi.

Los ejemplos de grupos que pueden opcionalmente estar presentes para unir los grupos polimerizables y los grupos arilo (por ejemplo, fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen aquellos ejemplificados en la presente para los compuestos dopantes quirales B de la Fórmula (I) (que incluyen aquellos de la Fórmula (IA) y Fórmula (IB) indicados a continuación). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender
 45 uno o más grupos de las Fórmulas (i) a (iii) que se indican a continuación como significados para A_1 y A_2 en la Fórmula (I) (y Fórmulas (IA) y (IB)), generalmente unidos a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos nemáticos que son adecuados para usar en la presente invención se indican a continuación en el Ejemplo.

Uno o más compuestos colestéricos (es decir, dopante quiral) B para usar en la presente invención preferentemente comprende al menos un grupo polimerizable.

Los ejemplos adecuados de uno o más compuestos dopantes quirales B incluyen los de la Fórmula (I):



(I)

en donde:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo y C_1 - C_6 alcoxi;

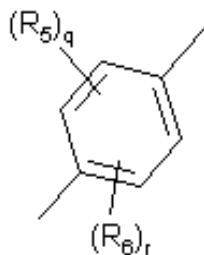
5 A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):

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

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

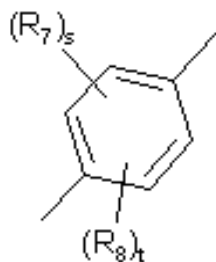
(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 indica un grupo de la fórmula



10

D_2 indica un grupo de la fórmula

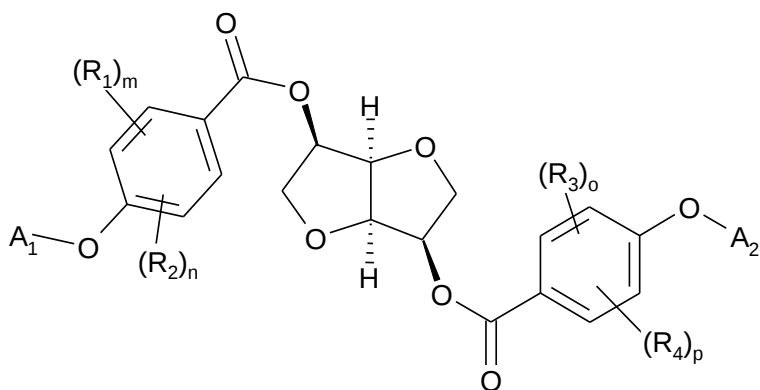


m , n , o , p , q , r , s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

En un aspecto, uno o más compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados de isomanida de la Fórmula (IA):



(IA)

en donde:

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo y C_1 - C_6 alcoxi;

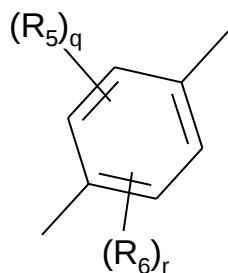
5 A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):

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

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

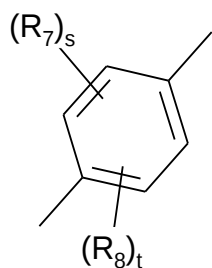
(iii) $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

D_1 indica un grupo de la fórmula



10

D_2 indica un grupo de la fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

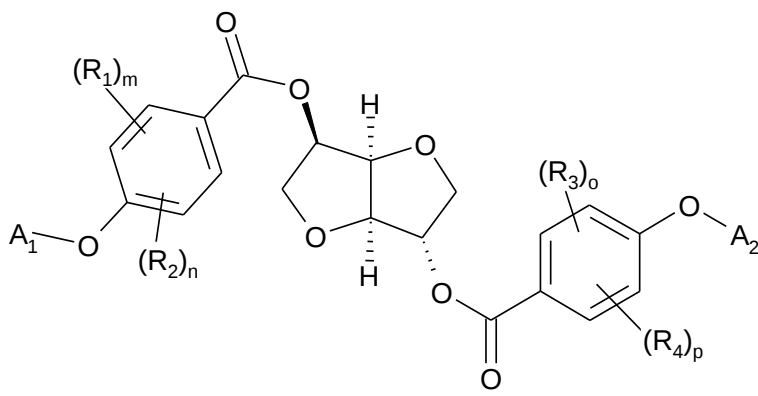
En una forma de realización de los compuestos de la Fórmula (IA) (y de los compuestos de la Fórmula (I)), $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo. En una forma de realización alternativa, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ y R_8 en la Fórmula (IA) (y en la Fórmula (I)) independientemente indican C_1 - C_6 alcoxi.

20 En otra forma de realización de los compuestos de la Fórmula (I) y de las Fórmula (IA), A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de la Fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1, R_2, R_3 y R_4 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo; y m, n, o y p independientemente indican 0, 1 o 2. En otra forma

de realización A_1 y A_2 en la Fórmula (I) y en la Fórmula (IA) independientemente indican un grupo de la fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$; R_1 , R_2 , R_3 y R_4 independientemente indican C_1-C_6 alcoxi; y m , n , o y p independientemente indican 0, 1 o 2.

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

En otro aspecto, uno o más compuestos dopantes quirales B pueden comprender uno o más derivados de isosorbida representados por la Fórmula (IB):



(IB)

- 15 en donde:

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican C_1-C_6 alquilo y C_1-C_6 alcoxi;

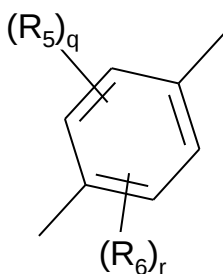
A_1 y A_2 independientemente indican un grupo de las Fórmulas (i) a (iii):

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

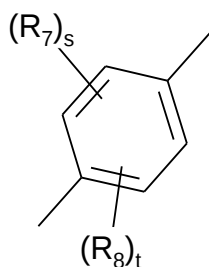
(ii) $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

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

D_1 indica un grupo de la fórmula



D_2 indica un grupo de la fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t independientemente indican 0, 1 o 2;

e indica 0, 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

- 5 En una forma de realización de los compuestos de la Fórmula (IB), R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 independientemente indican C_1 - C_6 alquilo. En una forma de realización alternativa, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 en la Fórmula (IB) independientemente indican C_1 - C_6 alcoxi.

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

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

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

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

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

- 30 Los compuestos dopantes quirales B, en general, están presentes en una concentración total de alrededor de 0,1 % a alrededor de 30 % en peso, por ejemplo, de alrededor de 0,1 % a alrededor de 25 %, o de alrededor de 0,1 % a alrededor de 20 % en peso, en función del peso total de la composición. Por ejemplo, en el caso de la impresión por inyección de tinta, los mejores resultados se obtienen con frecuencia con concentraciones de 3 % a 10 % en peso, por ejemplo, de 5 % a 8 % en peso, en función del peso total de la composición polimérica. Uno o más compuestos nemáticos A están a menudo presentes en una concentración de alrededor de 30 % a alrededor de 50 % en peso, en función del peso total de una composición polimérica.

- 40 Una composición de precursor de cristal líquido quiral generalmente comprende un solvente para ajustar su viscosidad a un valor que es adecuado para el método de aplicación empleado. Los solventes adecuados son conocidos por los expertos en el arte. Los ejemplos no limitantes de estos incluyen solventes orgánicos apróticos y levemente polares de baja viscosidad, tales como, metiletilcetona (MEK), acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno y mezclas de dos o más mezclas.

Si se desea curar/polimerizar una composición de precursor de cristal líquido quiral (que comprende uno o

más monómeros polimerizables) mediante radiación UV, la composición también comprende al menos un fotoiniciador que muestra una solubilidad considerable en la composición. Los ejemplos no limitantes de los diversos fotoiniciadores adecuados incluyen α -hidroxicetonas, tales como 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y una mezcla (por ejemplo, alrededor de 1:1) de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y uno o más de benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; fenilgloxilatos, tales como metilbenzoilformiato y una mezcla de 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etiléster del ácido oxi-fenil-acético y 2-[2-hidroxi-etoxi]-etiléster del ácido oxi-fenil-acético; cetales de bencildimetilo tales como alfa, alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona; α -aminocetonas, tales como 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-(4-morfolinil)-1-propanona; óxido de fosfina y derivados de óxido de fosfina, tales como óxido de difenil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina; bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilo proporcionados por Ciba; y también derivados de tioxantona, tales como Speedcure ITX (CAS 142770-42-1), Speedcure DETX (CAS 82799-44-8), Speedcure CPTX (CAS 5495-84-1-2 o CAS 83846-86-0) proporcionados por Lambson.

Si se desea curar una composición de precursor de cristal líquido quiral mediante un método diferente de la irradiación con luz UV, tal como partículas de alta energía (por ejemplo, haces de electrones), rayos X, rayos gamma, etc., por supuesto, se puede prescindir del uso de un fotoiniciador.

Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos dopantes quirales B de la Fórmula (I) para usar en la presente invención son como se describen anteriormente.

Adicionalmente, las capas de polímero de cristal líquido quiral pueden comprender componentes, tales como los descritos en US 2011/0101088 A1 y WO 2010/115879 A2 y su solicitud en fase nacional estadounidense N.º 13/262.348. Las capas de polímero de cristal líquido quiral (CLCP) pueden comprender los componentes A) y B), en donde

A) es 20-99,5 % en peso de al menos un compuesto reticulable tridimensional de la Fórmula (1)

$Y^1-A^1-M^1-A^2-Y^2$ (1) en donde

Y^1 , Y^2 son iguales o diferentes, y representan grupos polimerizables;

A^1 , A^2 son residuos iguales o diferentes de la fórmula general C_nH_{2n} , en donde n es un entero entre 0 y 20, y en donde al menos un grupo metileno se puede reemplazar por un átomo de oxígeno;

M^1 tiene la fórmula $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-X^3-R^4-$;

en donde

R^1 a R^4 son residuos bivalentes iguales o diferentes elegidos del grupo que consiste en $-O-$, $-COO-$, $-COHN-$, $-CO-$, $-S-$, $-C=C-$, $CH-CH-$, $-N\equiv N-$, $-N=N(O)-$, y un enlace $C-C$; y en donde $R^2-X^2-R^3$ o R^2-X^2 o $R^2-X^2-R^3-X^3$ también pueden ser un enlace $C-C$;

X^1 a X^3 son residuos iguales o diferentes elegidos del grupo que consiste en 1,4-fenileno; 1,4-ciclohexileno; heteroarilenos que tienen de 6 a 10 átomos en el núcleo arilo y de 1 a 3 heteroátomos del grupo que consiste en O, N y S, y que tiene los sustituyentes B^1 , B^2 y/o B^3 ; cicloalquilenos que tienen 3 a 10 átomos de carbono y los sustituyentes B^1 , B^2 y/o B^3 ;

en donde

B^1 a B^3 son sustituyentes iguales o diferentes elegidos del grupo que consiste en hidrógeno, C_1 - C_{20} -alcoxi, C_1 - C_{20} -alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonilo, alcoxicarbonilo,

C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonilo, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formilo, acetilo y residuos de alquilo, alcoxi, o alquiltio con 1 a 20 átomos de carbono que tienen una cadena interrumpida por oxígeno éter, tioéter, azufre o grupos ésteres; y

B) es 0,5 a 80 % en peso de al menos un compuesto quiral de la Fórmula (2)

$V^1-A^1-W^1-Z-W^2-A^2-V^2$ (2) en donde

V^1 , V^2 son iguales o diferentes y representan un residuo de los siguientes: acrilato, metacrilato, epoxi, éter de vinilo, vinilo, isocianato, C_1 - C_{20} -alquilo, C_1 - C_{20} -alcoxi, alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonilo, C_1 - C_{20} -alcoxicarbonilo, C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonilo, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formilo, acetilo, y también residuos de alquilo, alcoxi o alquiltio con 1 a 20 átomos de carbono que tienen una cadena interrumpida por oxígeno éter, tioéter, azufre o grupos ésteres, o un residuo de colesterol;

A^1 , A^2 son como se indicó anteriormente;

W^1 , W^2 tienen la misma fórmula general $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-$,

en donde

R^1 a R^3 son como se indicó anteriormente, y en donde R^2 o R^2-X^2 o $X^1-R^2-X^2-R^3$ también pueden ser un enlace C-C;

X^1 , X^2 son como se indicó anteriormente;

Z es un residuo quiral divalente elegido del grupo que consiste en dianhidrohexitas, hexosas, pentosas, derivados de binaftilo, derivados de bifenilo, derivados de ácido tartárico y glicoles ópticamente activos, y un enlace C-C en donde V^1 o V^2 es un residuo de colesterol.

10 El componente B) se puede seleccionar de al menos uno de AnABIs-(2-[4-(acriloloxi)-benzoil]-5-(4-metoxibenzoil)-isosorbid), DiABIs (di-2,5-[4-(acriloloxi)-benzoil]-isosorbid) y DiABIm (di-2,5[(4'-acriloloxi)-benzoil]-isomannid).

Las láminas de CLCP también pueden comprender una capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético.

15 La capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético puede comprender un material magnético, y el material magnético puede comprender al menos un material seleccionado de materiales ferromagnéticos, materiales ferrimagnéticos, materiales paramagnéticos y materiales diamagnéticos. Por ejemplo, el material magnético puede comprender al menos un material seleccionado de metales y aleaciones de metales que comprenden al menos uno de los siguientes: hierro, cobalto, níquel y gadolinio.

20 Por ejemplo, el material magnético puede comprender, entre otros, una aleación de hierro, cobalto, aluminio y níquel (con o sin cobre, niobio y/o tantalio, tal como Alnico, o una aleación de titanio, níquel, cobalto, aluminio y hierro, tal como Ticonal; cerámicas; y ferritos. El material también puede comprender, al menos, un material seleccionado de compuestos de óxido inorgánico, ferritos de la Fórmula MFe_2O_4 , en donde M representa Mg, Mn, Co, Fe, Ni, Cu o Zn, y granates de la Fórmula $A_3B_5O_{12}$, en donde A representa La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu o Bi, y B representa Fe, Al, Ga, Ti, V, Cr, Mn o Co. El material magnético comprende, al menos, uno de los siguientes: un material de baja remanencia magnética o un material de gran remanencia magnética.

La capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético puede comprender un material luminiscente que comprende uno o más compuestos de lantánido. El material luminiscente puede comprender al menos un complejo de un lantánido y un compuesto de β -diceto.

30 La capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético puede comprender al menos un material magnético y al menos un compuesto de lantánido. La capa adicional elaborada con material luminiscente y/o magnético puede comprender al menos un material magnético y al menos un complejo de un compuesto de lantánido y un compuesto β -diceto.

35 Las láminas de CLCP pueden ser visibles y/o invisibles a simple vista.

La distribución de láminas puede comprender diferentes tipos de láminas. La distribución de láminas puede comprender al menos dos tamaños diferentes de láminas y/o dos relaciones de aspectos diferentes de láminas. Los diferentes tipos de láminas pueden incluir láminas que tienen las mismas propiedades de cambio de color, o láminas que tienen propiedades de cambio de color diferentes. Por ejemplo, los diferentes tipos de láminas pueden tener las mismas propiedades de cambio de color y propiedades de polarización diferentes. Los diferentes tipos de láminas pueden estar en el rango visible del espectro electromagnético, o en el rango invisible del espectro electromagnético.

La posición de una banda reflectora selectiva exhibida mediante las láminas puede ser igual o diferente. La diferencia entre la posición de una banda reflectora selectiva puede ser de al menos 10 nm, al menos 20 nm, al menos 30 nm, o en un rango de 20 nm a 100 nm.

45 La posición de una banda reflectora selectiva exhibida mediante dichas láminas puede comprender de 400 nm y 1200 nm.

Las láminas se pueden distribuir de manera aleatoria.

Las láminas pueden tener propiedades de polarización circular iguales o diferentes.

Las láminas, tales como las láminas que se superponen, al menos parcialmente, con el código, preferentemente el código monodimensional y/o bidimensional, pueden estar dispersas en un aglutinante. El aglutinante puede ser igual a la resina para modificación usada en la capa de resina para modificación, que se describe a continuación. Por ello, el aglutinante puede ser una resina (también denominada resina para modificación), que puede modificar la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por una capa de polímero de cristal líquido quiral en contacto con la resina, en donde la capa de polímero de cristal líquido quiral (denominada capa de polímero de cristal líquido quiral que contiene sal) se elabora con una composición de precursor de cristal líquido quiral que comprende al menos una sal que cambia (generalmente, de una manera dependiente de la concentración) la posición de una banda reflectora selectiva ($\lambda_{\max}$) exhibida por la capa de polímero de cristal líquido quiral, en comparación con la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por una capa de polímero de cristal líquido quiral que no contiene al menos una sal. Por ello, la resina (también denominada resina para modificación) cambia la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por la capa de polímero de cristal líquido quiral que contiene sal. Por lo tanto, es posible obtener una capa de cristal líquido quiral que contiene sal, que se modifica localmente mediante una resina para modificación.

La resina para modificación puede cambiar la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por la capa de polímero de cristal líquido quiral que contiene sal mediante al menos 5 nm, preferentemente, al menos 10 nm, con mayor preferencia, al menos 20 nm, y/o puede cambiar la posición hacia longitudes de onda más cortas y/o la posición de la banda reflectora selectiva puede estar en el rango visible. En este sentido, se observa que “cambiar la posición de la banda reflectora selectiva” significa cambiar $\lambda_{\max}$, según se mide usando un dispositivo espectral analítico que mide la reflectancia de una muestra en el rango infrarrojo cercano-infrarrojo visible-UV del espectro, tal como el dispositivo LabSpec Pro elaborado por Analytical Spectral Devices Inc. de Boulder, Colorado.

La resina para modificación pudo haber sido suministrada por al menos una de las siguientes: impresión por inyección de tinta continua, impresión por inyección de tinta de goteo controlado, impresión por inyección de tinta válvula, recubrimiento por atomización, flexografía, impresión por huecograbado, impresión *offset*, impresión *offset* en seco, impresión tipográfica, tampografía y estampado serigráfico.

Se puede usar al menos uno o más de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina para modificación para cambiar la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada. Al menos uno o más de los monómeros polimerizables pueden comprender, al menos, dos enlaces carbono-carbono insaturados y/o al menos uno de uno o más de los monómeros polimerizables puede comprender al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado de O, N y S y, en particular, de O y/o N. Por ejemplo, al menos uno de uno o más de los monómeros polimerizables para proporcionar la resina para modificación puede comprender uno o más grupos (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, o más grupos) de las fórmulas $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-$ o $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-$. Los ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos de poliéter modificados por amina), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos de poliéster modificados por amina), acrilatos de poliéster hexafuncional, acrilatos de poliéster tetrafuncional, acrilatos de uretano difuncional aromático, acrilatos de uretano difuncional alifático, acrilatos de uretano trifuncional alifático, acrilatos de uretano hexafuncional alifático, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi de bisfenol A, acrilatos de epoxi de bisfenol A modificado, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como, por ejemplo, acrilatos epoxi modificados por ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos de fenol etoxilado, diacrilatos de polietilenglicol, diacrilatos de neopentilglicol propoxilado, derivados de bisfenol A diacrilado, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexanediol, diacrilatos de tripropilenglicol, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilol propano, hexaacrilatos de dipentaeritritol, mezclas de tri- y tetraacrilatos de pentaeritritol, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexandiol, triacrilatos de trimetilol propano etoxilado, y diacrilatos de tripropilenglicol. Otro tipo de resinas que pueden usarse son resinas acuosas, tales como resinas de poliamida (por ejemplo, CAS N.º 175893-71-7, CAS N.º 303013-12-9, CAS N.º 393802-62-5, CAS N.º 122380-38-5, CAS N.º 9003-39-8).

La resina para modificación puede comprender una resina curada con radiación, por ejemplo, una resina curada con UV. De manera alternativa, la resina para modificación puede comprender una resina acuosa que se puede secar, por ejemplo, mediante medios convencionales, tales como calor.

Una o más de las sales de la capa de cristal líquido quiral puede comprender un metal, tal como un metal alcali y/o un metal alcalinotérreo. Por ejemplo, el metal se puede seleccionar de uno o de ambos Li y Na.

La capa de resina para modificación puede contener la resina para modificación, como se analizó anteriormente. La resina para modificación para cambiar la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por la capa de cristal líquido quiral que contiene sal puede comprender una resina curada con radiación, por ejemplo, una resina curada con UV. Otro tipo de resinas que pueden usarse en la presente invención son resinas acuosas, tales como resinas de poliamida, por ejemplo, CAS N.º 175893-71-7, CAS N.º 303013-12-9, CAS N.º 393802-62-5, CAS N.º 122380-38-5, CAS N.º 9003-39-8.

La sal que cambia la posición de la banda reflectora selectiva exhibida por la capa de cristal líquido quiral que contiene sal se puede seleccionar de sales de metal y de sales de amonio (preferentemente, cuaternario). Por ejemplo, al menos una sal puede comprender al menos una sal de un metal, tal como un metal alcali o un metal alcalinotérreo (por ejemplo, Li, Na), por ejemplo, uno o más de perclorato de litio, nitrato de litio, tetrafluoroborato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, carbonato de sodio, cloruro de sodio, nitrato de sodio y/o una o más sales de amonio (sustituidas orgánicamente), tales como sales de tetraalquilamonio, por ejemplo, uno o más de perclorato de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio y bromuro de tetrabutilamonio.

También se hace referencia en la presente a las patentes estadounidenses N.ºs 8.426.011, 8.426.012, 8.426.013 y 8.426.014 para distintos materiales que se pueden usar en la presente marcación, lo que incluye resinas para modificación, agentes modificadores, compuestos de cristal líquido quiral, etc..

Asimismo, la marcación se puede formar directamente sobre el artículo o producto que contiene la característica particular, preferentemente, un código. Asimismo, la marcación también se puede formar proporcionando el miembro de etiqueta que puede colocarse en el artículo o producto al menos parcialmente sobre la característica particular, preferentemente, un código.

La distribución de las láminas se puede proporcionar mediante al menos uno de los siguientes: impresión, recubrimiento o bronceado con una composición líquida, semisólida o sólida que comprende las láminas.

La resina para modificación para usar en la presente invención no es particularmente limitada, siempre que pueda ser capaz de cambiar la posición de la banda reflectora selectiva mediante una capa de cristal líquido quiral que contiene sal. En este sentido, se prefiere que la resina sea capaz de cambiar la posición de la banda reflectora selectiva en al menos alrededor de 5 nm, por ejemplo, en al menos alrededor de 10 nm, en al menos alrededor de 20 nm, en al menos alrededor de 30 nm, en al menos alrededor de 40 nm, o en al menos alrededor de 50 nm. Esta capacidad depende de diversos factores, tales como los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quiral que contiene sal, por ejemplo, las sales y los dopantes quirales allí comprendidos, y la presencia o ausencia de grupos funcionales en la resina para modificación (y, por lo tanto, en la superficie de esta).

Algunos ejemplos de resinas para modificación adecuadas incluyen aquellas compuestas por (1, 2, 3, 4 o más) monómeros polimerizables que incluyen uno o más (por ejemplo, 2 o 3) heteroátomos seleccionados de, por ejemplo, O, N o S. En este sentido, debe tenerse en cuenta que los monómeros polimerizables no se limitan a aquellos que son polimerizables mediante polimerización de radicales libres. En cambio, estos monómeros también incluyen, por ejemplo, monómeros que son polimerizables mediante polimerización catiónica y/o aniónica y/o mediante policondensación. En consecuencia, los ejemplos no limitantes de resinas que son adecuadas para los fines de la presente invención incluyen resinas orgánicas, tales como poliacrilatos, polimetacrilatos, poliviniléteres, polivinilésteres, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisulfonas, resinas fenólicas, resinas de epoxi y formas de mezcla de esas resinas. También son adecuadas las resinas inorgánicas/orgánicas mixtas, tales como siliconas (por ejemplo, poliorganosiloxanas). Un tipo particular de resinas que pueden usarse en la presente invención son resinas acuosas, tales como resinas de poliamida (por ejemplo, CAS N.º 175893-71-7, CAS N.º 303013-12-9, CAS N.º 393802-62-5, CAS N.º 122380-38-5, CAS N.º 9003-39-8).

Los ejemplos no limitantes de resinas para modificación también incluyen aquellas compuestas de uno o más monómeros seleccionados de acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéter modificados (tales como acrilatos de poliéter modificados por amina), acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéster modificados (tales como acrilatos de poliéster modificados por amina), acrilatos de poliéster hexafuncional, acrilatos de poliéster tetrafuncional, acrilatos de uretano difuncional aromático, acrilatos de uretano difuncional alifático, acrilatos de uretano trifuncional alifático, acrilatos de uretano hexafuncional alifático, monoacrilatos de uretano, diacrilatos alifáticos, acrilatos de epoxi de bisfenol A, acrilatos de epoxi de bisfenol A modificado, acrilatos de epoxi, acrilatos de epoxi modificados (tales como acrilatos epoxi modificados por ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de acrilato de hidrocarburos, acrilatos de fenol etoxilado, diacrilatos de

polietilenglicol, diacrilatos de neopentilglicol propoxilado, derivados de bisfenol A diacrilado, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexandiol, diacrilatos de tripropilenglicol, tetraacrilatos de poliéter, tetraacrilatos de ditrimetilol propano, hexaacrilatos de dipentaeritritol, mezclas de tri- y tetraacrilatos de pentaeritritol, diacrilatos de dipropilenglicol, diacrilatos de hexandiol, triacrilatos de trimetilol propano etoxilado y diacrilatos de tripropilenglicol (o, de manera opcional, en combinación con uno o más monómeros que son diferentes de los monómeros anteriores).

Debe tenerse en cuenta que una resina para modificación no tiene que estar completamente curada (polimerizada) o seca antes de entrar en contacto con una composición de precursor de cristal líquido quiral que contiene sal, siempre que pueda soportar los componentes y, en particular, el solvente que puede estar (y en general está) presente en la composición de precursor de cristal líquido quiral que contiene sal (no curada) (por ejemplo, que la resina para modificación no se disuelva de esta manera en una medida considerable). La curación de una resina para modificación solo parcialmente curada se puede completar, por ejemplo, junto con la curación de un precursor líquido quiral que contiene sal (por ejemplo, mediante radiación UV).

Otra gran ventaja sobre el arte previo existente (como se ilustra, por ejemplo, en WO 2001/024106, WO 2008/127950) es la posibilidad de crear un registro perfecto sin utilizar técnicas de enmascaramiento. Registro perfecto significa la posibilidad de tener en pocas etapas y/o etapas de proceso(s) una sola capa de polímero de cristal líquido, en donde dos o más zonas con propiedades de cambio de color simultáneamente diferente y/o diferentes posiciones de banda reflectora selectiva están presentes, y estas zonas pueden ser perfectamente adyacentes sin un espacio o una superposición entre ellas. Esta ventaja deriva del hecho de que la composición de precursor de cristal líquido se aplica en una etapa, y sus propiedades se modifican localmente mediante la resina para modificación. Para obtener un resultado similar sin el método instantáneo, se tendrían que aplicar y curar dos o más composiciones de precursor de cristal líquido en etapas sucesivas con una precisión excesivamente alta, a fin de cubrir regiones adyacentes sin espacios o superposiciones. El método instantáneo permite la creación directa de logo, marcación, codificación, código de barra, patrón, matriz de datos que contiene diferente información y/o color al mismo tiempo. Las posibilidades que provee el método instantáneo incluyen mezclas de resinas para modificación (por ejemplo, mezclas de 2, 3, 4 o más resinas para modificación), ambas en forma de mezclas de dos o más resinas para modificación y en forma de dos o más resinas para modificación diferentes, que están (en forma separada) presentes en diferentes ubicaciones de la superficie del sustrato. De manera alternativa o adicional, también pueden usarse dos o más composiciones de precursor de cristal líquido quiral diferentes que difieren, por ejemplo, en la concentración de sales allí contenidas y/o difieren por su contenido de sales diferentes. Esto genera una gran cantidad de combinaciones posibles de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas para modificación que pueden estar presentes en la superficie de un solo sustrato. Esta gran cantidad de combinaciones posibles permite, entre otros, la posibilidad de crear un código y/o marcación específicos que son difíciles de falsificar, porque cualquier persona que quisiera reproducirlos debería saber la composición exacta de la composición de precursor de cristal líquido quiral, el tipo, la cantidad y la concentración de sales allí contenidas y la naturaleza de las resinas para modificación. La incorporación de elementos de seguridad específicos adicionales, tales como elementos de seguridad de infrarrojo cercano, infrarrojo y/o UV (conocidos exclusivamente por el fabricante de la marcación) en la composición de precursor de cristal líquido y/o en la resina de modificación, hace que la falsificación sea aún más difícil. En consecuencia, la presente invención también contempla y abarca el uso de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas para modificación que comprenden esos elementos de seguridad específicos adicionales.

La marcación de la presente invención proporciona varias ventajas. Por ejemplo, la naturaleza fundamentalmente diferente de sus componentes (código imprimible hecho con, por ejemplo, una tinta negra y una capa de material de CLCP) y la información provista dan como resultado una combinación cuasi sinérgica en donde la información provista por el código imprimible se optimiza mediante la capa de CLCP que la cubre (o al menos una parte de esta), y la información provista por la capa de CLCP se optimiza mediante el código imprimible que se encuentra por debajo de esta. En otras palabras, el código imprimible añade la complejidad de la capa de CLCP y la capa de CLCP añade información más allá de la información provista solo por el código imprimible. Por ejemplo, la capa de CLCP de la marcación se puede validar con un teléfono celular sin la necesidad de usar un dispositivo externo separado porque, en lugar de observar la capa de CLCP bajo dos ángulos diferentes, ahora es posible observar la capa de CLCP bajo un solo ángulo y recuperar la información complementaria requerida del código imprimible (por ejemplo, mediante el escaneo de la información digital con la cámara del teléfono celular).

- La provisión de uno o más de los elementos opcionales establecidos anteriormente optimiza aún más la seguridad proporcionada mediante la marcación de la presente invención. Por ejemplo, la modificación de las propiedades ópticas (espectrales) de la capa de CLCP mediante una composición modificadora o una resina para modificación en una o más partes de la capa de CLCP, aumenta la complejidad de la capa de CLCP y la marcación en su conjunto. Además, la inclusión de láminas de CLCP distribuidas de manera aleatoria en la capa de CLCP o una capa separada por debajo de esta hace que la reproducción de la marcación a través de medios de reproducción convencionales, tales como las fotocopadoras, sea virtualmente imposible dado que los reflejos especulares de la capa de CLCP y las láminas de CLCP son diferentes y no pueden reproducirse mediante un simple proceso de copia.
- El siguiente ejemplo pretende ilustrar la invención sin limitarla.

EJEMPLO

Una marcación se proporciona en un sustrato hecho de, por ejemplo, papel o un polímero proporcionando en primer lugar (por ejemplo, mediante impresión) un rectángulo negro (de tamaño 20 mm x 25 mm) de tinta transparente al IR en el sustrato.

En el rectángulo negro de tinta transparente al IR se proporciona una nube de puntos (por ejemplo, mediante la impresión por inyección de tinta) con una tinta negra de carbón clásica y/o una tinta absorbente de IR. El tamaño (diámetro) de los puntos es de alrededor de 30 µm a alrededor de 50 µm. Los puntos se imprimen en posiciones predeterminadas del rectángulo para representar un código binario. La nube de puntos (que representa un código binario o una información) puede leerse con un smartphone que tiene un *software* que permite al *smartphone* distinguir entre un punto o un grupo de puntos de otros puntos o grupos de puntos y mostrar la información relacionada con la posición de los puntos.

Luego de proveer el código binario impreso, el rectángulo negro de tinta transparente al IR se cubre con una capa (pigmentada) de una composición de resina curable por UV transparente que contiene láminas de CLCP y luego se cura la resina con radiación UV. La composición de la resina puede aplicarse mediante, por ejemplo, una técnica de impresión de serigrafía. Dos composiciones típicas de resina que son adecuadas para este fin se muestran a continuación (todos los porcentajes son en peso):

<u>Fórmula base</u>	<u>Tinta 0,2 %</u>	<u>Tinta 3 %</u>
Oligómeros	50 %	
Monómeros	30 %	
Sílice (Aerosil® 200)	3 %	
Vehículo de la tinta	85 %	85 %
Fotoiniciador	5 %	5 %
Aditivos	6,6 %	6 %
Láminas de CLCP	0,2 %	3 %
Pigmentos	0,2 %	1 %
Total	100 %	100 %

La capa transparente curada de la resina curable por UV que tiene láminas de CLCP distribuidas allí de

manera aleatoria se cubre luego con una capa de CLCP. El polímero de la capa de CLCP difiere del polímero de las láminas de CLCP en la capa transparente de la resina curada con UV con respecto a al menos una propiedad óptica. La composición del precursor de CLCP se aplica mediante, por ejemplo, impresión por inyección de tinta y luego mediante calor (para eliminar el solvente opcionalmente presente y promover el estado de cristal líquido quiral) y a continuación, curar la capa con radiación UV. A continuación se muestra una composición de precursor de CLCP típica que es adecuada para este fin (los porcentajes son en peso):

	metiletilcetona	55,7 %
	4-[4-[(1-oxo-2-propenil)oxi] butoxicarboxi]-,	
10	2-metil-1,4-fenilenéster del ácido benzoico	40,1 %
	bis(4-(acrilóiloxibutoxi)benzoato) de	
	(3R,3aR,6S,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo	1,70
	%	
	Fotoiniciador (Irgacure 907)	1,30 %
15	KPF ₆	120 %

A pesar de la presencia de las dos capas (resina curable con UV y CLCP) dispuestas por encima de esta, el código de tinta negra en la marcación final se puede leer mediante un smartphone clásico con un lector de software exclusivo. Sin embargo, los intentos de escanear o fotocopiar la marcación con un código binario allí impreso no son exitosos.

REIVINDICACIONES

1. Una marcación de un artículo, producto o sustrato, **caracterizada porque** la marcación comprende un código imprimible, en donde al menos una parte del código está cubierto con una capa de polímero de cristal líquido quiral (CLCP) obtenible a partir de una composición precursora que comprende al menos un compuesto nemático, al menos un dopante quiral, al menos un fotoiniciador y, opcionalmente, al menos un disolvente, en donde al menos una parte del código imprimible está cubierta por una capa intermedia transparente que incluye, distribuida al azar en ella, al menos un tipo de láminas que comprende un material CLCP, estando la capa intermedia transparente cubierta al menos parcialmente por la capa CLCP que también cubre parcialmente el código imprimible, y en el que el material CLCP en la capa intermedia transparente tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de la propiedad óptica de la capa CLCP.
2. La marcación de la reivindicación 1, **caracterizada porque** el código imprimible comprende una o más de celdas, puntos, micropuntos, barras, caracteres micro alfanuméricos y glifos, en donde el código imprimible comprende preferiblemente uno o más de una nube de puntos, una suma de glifos, un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional y una matriz de datos.
3. La marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque** el código imprimible comprende una tinta negra, en donde la tinta negra comprende preferiblemente tinta negra transparente al IR y/o una tinta negra absorbente de IR.
4. La marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** al menos una parte del código imprimible se forma mediante una tinta negra absorbente de IR y/o una tinta negra de carbón y que al menos una parte del código formado por la tinta negra absorbente de IR y/o la tinta de negro de carbón se cubre con una tinta negra transparente al IR en donde preferiblemente, si al menos una parte del código imprimible se forma mediante una tinta negra absorbente de IR y/o una tinta negra de carbón, y porque al menos una parte del código imprimible se proporciona en un fondo formado por una tinta negra transparente al IR.
5. La marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la capa CLCP tiene una o más de las siguientes propiedades:
 - (i) es visible a simple vista,
 - (ii) tiene una propiedad óptica modificada en al menos un área de aquella,
 - (iii) ha distribuido aleatoriamente en él al menos un tipo de laminas que comprende un material de CLCP que tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa de CLCP.
6. La marcación de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 5, apartado (iii), **caracterizada porque** las láminas tienen (i) un tamaño promedio de 20 μm a 100 μm y/o (ii) al menos una distribución del tamaño de partícula bimodal.
7. La marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, 5, apartado (iii) o 6, **caracterizada porque** al menos una parte de las láminas es visible a simple vista o **caracterizada porque** al menos una parte de las láminas es invisible a simple vista.
8. La marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la al menos una capa intermedia comprende una resina curada con UV.
9. Un sustrato que tiene la marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en al menos una superficie de esta.
10. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** una capa de resina curada está presente entre el sustrato y el código imprimible, la capa de resina modifica al menos una propiedad óptica de la capa de CLCP en las áreas de aquella que no están cubiertas por una tinta del código imprimible.
11. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 9, en el que una segunda capa CLCP está presente entre el sustrato y el código imprimible, la segunda capa CLCP tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de una propiedad óptica de la capa de CLCP que cubre al menos una parte del código imprimible.

12. Un artículo o producto porque comprende la marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. El artículo o producto de la reivindicación 12, **caracterizado porque** el artículo o producto es o comprende al menos una etiqueta, un envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene alimentos, productos nutracéuticos, farmacéuticos o bebidas, un billete de banco, un tarjeta de crédito, un timbre, una estampilla fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un documento de identidad, una licencia de conducir, una tarjeta de acceso, un boleto de transporte, una entrada para un evento, un cupón, una capa de transferencia de tinta, una capa reflectante, una lámina de aluminio, un semiconductor y un producto comercial.
14. Un método de marcación de un artículo o producto, **caracterizado porque** el método comprende proveer al menos una superficie de un artículo con un código imprimible; al menos una parte de esta está cubierta por una capa de CLCP obtenible a partir de una composición precursora que comprende al menos un compuesto nemático, al menos un dopante quiral, al menos un fotoiniciador y, opcionalmente, al menos un disolvente,
- en donde al menos una parte del código imprimible está cubierta por una capa intermedia transparente que incluye, distribuida al azar en ella, al menos un tipo de láminas que comprende un material CLCP, estando la capa intermedia transparente cubierta al menos parcialmente por la capa CLCP que también cubre parcialmente el código imprimible, y
- en el que el material CLCP en la capa intermedia transparente tiene al menos una propiedad óptica que es diferente de la propiedad óptica de la capa CLCP.
15. Un método de al menos uno de identificación, autenticación, rastreo y hacer el seguimiento de un artículo o producto, **caracterizado porque** comprende recuperar información de al menos el código imprimible de la marcación de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8 en el artículo o producto y comparar la información recuperada con la información almacenada previamente.
16. El método de acuerdo con la reivindicación 15, en el que la información se recupera mediante una cámara de un teléfono celular.
17. Un método para aumentar la complejidad y/o reducir la reproducibilidad de un código imprimible, **caracterizado porque** comprende cubrir al menos una parte del código imprimible con una capa de CLCP obtenible a partir de una composición precursora que comprende al menos un compuesto nemático, al menos un dopante quiral, al menos un fotoiniciador y, opcionalmente, al menos un disolvente,
- en el que al menos una parte del código imprimible está cubierta por una capa intermedia transparente que incluye al azar un tipo de láminas que comprende un material CLCP, la capa intermedia transparente está al menos parcialmente cubierta por la capa CLCP que también cubre parcialmente el código imprimible, y
- en donde el material CLCP en la capa intermedia transparente tiene al menos una propiedad óptica diferente de una propiedad óptica de la capa CLCP.
18. Uso de la marcación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para marcar y/o identificar y/o autenticar y/o rastrear y/o hacer el seguimiento de un artículo o producto.

Figura 1

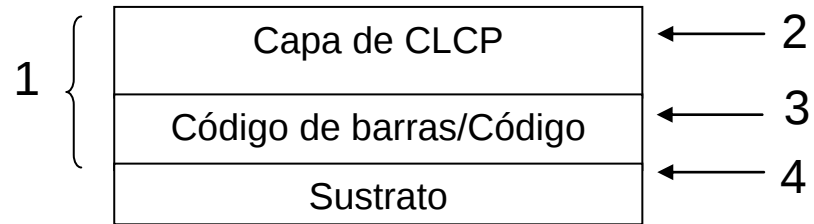


Figura 2

