

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 851**

51 Int. Cl.:

B42D 25/364	(2014.01)
C09K 19/02	(2006.01)
B41M 3/14	(2006.01)
C09K 19/38	(2006.01)
C09K 19/58	(2006.01)
C09K 19/04	(2006.01)
C09K 19/34	(2006.01)
B42D 25/00	(2014.01)
B41M 5/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.11.2014 PCT/EP2014/073890**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2015 WO15067683**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2014 E 14799372 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3066175**

54 Título: **Marca compuesta sin sal basada en precursores de cristales líquidos quirales que comprenden dopantes de acrilato quirales**

30 Prioridad:

08.11.2013 WO PCT/EP2013/073435
08.11.2013 US 201361901797 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JAUZEIN, TRISTAN y
MAYADE, SABINE

74 Agente/Representante:

TORO GORDILLO, Ignacio

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 726 851 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

Marca compuesta sin sal basada en precursores de cristales líquidos quirales que comprenden dopantes de acrilato quirales

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a una marca compuesta basada en precursores de cristal líquido nemático (también denominado colestérico) quirales y, en particular, a una marca en el que una resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada en estado de cristal líquido quiral. La invención también se refiere a un método para proporcionar un sustrato con la marca compuesta y a un método para cambiar la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada en un sustrato.

15

2. Discusión de la información de antecedentes

20 La falsificación no es solo un problema nacional o regional, sino un problema mundial que tiene impacto no solo en los fabricantes sino también en el consumidor. La falsificación es un problema importante con artículos como ropa y relojes, pero se vuelve aún más grave cuando afecta a medicamentos y fármacos. Cada año, miles de personas en todo el mundo mueren a causa de medicamentos falsificados. La falsificación también tiene impacto en los ingresos del gobierno ya que afecta a la recaudación de impuestos, por ejemplo, de cigarrillos y alcohol debido a la existencia de un mercado negro donde es imposible rastrear y trazar productos falsificados (de contrabando, desviados, etc.) con sin ningún sello fiscal válido.

25

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

30 Más recientemente, ha surgido un elemento de seguridad y se usa para autenticar un producto genuino tal como un medicamento y para evitar la falsificación. Esta tecnología se basa en tintas ópticamente variables. Su principio se basa en la diferencia en el color observable de una marca hecha con tintas ópticamente variables cuando un envase, un documento de seguridad, etc. que lleva la marca se ve desde diferentes ángulos ("color dependiente del ángulo de visión").

35

Las tintas ópticamente variables proporcionan reconocimiento de primera línea no solo por parte de una persona, sino que también facilitan la legibilidad por parte de una máquina. Numerosos documentos de patente describen este producto de seguridad, su composición y su aplicación. Un ejemplo de los numerosos tipos de tintas ópticamente variables es la clase de compuestos llamados cristales líquidos colestéricos. Cuando se ilumina con luz blanca, la estructura del cristal líquido colestérico refleja luz de un cierto color que depende del material en cuestión y generalmente varía con el ángulo de visión y la temperatura. El material colestérico en sí mismo es incoloro y el color observado es el resultado de un efecto de reflexión física en la estructura helicoidal colestérica que adopta la composición de precursor de cristal líquido a una temperatura dada. Véase, por ejemplo, J. L. Ferguson, Molecular Crystals, Vol. 1, pág. 293-307 (1966).

40

45 Los documentos de Patente EP-A-1 381 520 y EP-A-1 681 586 desvelan una marca birrefringente y un método para aplicar la misma en forma de una capa de cristal líquido que tiene un patrón no uniforme de regiones de diferente grosor. El revestimiento o capa de cristal líquido aplicado puede proporcionar una imagen oculta en un sustrato reflejado, imagen que es invisible cuando se ve con luz no polarizada pero se vuelve visible con luz polarizada o con la ayuda de un filtro de polarización.

50

Los documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.678.863 desvela medios para la identificación de documentos de valor que incluyen una región de papel o polímero, teniendo dicha región una característica transparente y translúcida. Se aplica un material de cristal líquido a la región para producir un efecto óptico, que difiere cuando se ve en luz transmitida y reflejada. El material de cristal líquido está en forma líquida a temperatura ambiente y debe estar encerrado en un medio de contención tal como microcápsulas para que sea adecuado para su uso en un proceso de impresión tal como impresión por huecograbado, rodillo, pulverización o inyección de tinta.

55

60 El estado cristalino líquido ordenado depende de la presencia de un dopante quiral. Los cristales líquidos nemáticos sin dopante quiral muestran una disposición molecular que se caracteriza por su birrefringencia. Los polímeros nemáticos se conocen, por ejemplo, de los documentos de Patente EP-A-0 216 712, EP-A-0 847 432, y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.589.445.

60

65 Como se ha mencionado anteriormente, el elemento de seguridad basado en cristal líquido ofrece reconocimiento de primera línea por parte del consumidor y también por parte de minoristas y productores de bienes y artículos. Al igual que para muchos otros elementos de seguridad que se usan en el mercado, siempre existe la tentación para los

65

falsificadores de reproducir estos elementos de seguridad y, por lo tanto, engañar a los consumidores y minoristas. En vista de los hechos anteriores, sigue existiendo la necesidad de mejorar la seguridad de los materiales de polímero de cristal líquido basados en precursores de cristal líquido.

- 5 Una posibilidad de mejorar el nivel de seguridad de una película de polímero de cristal líquido quiral podría ser superponer un código en forma de un patrón, indicios, un código de barras, etc. sobre la película de polímero de cristal líquido. Sin embargo, siempre existe el riesgo de que un falsificador manipule el código y lo aplique manualmente sobre la película de polímero de cristal líquido.
- 10 Una segunda posibilidad de superar este problema es insertar el código en el interior de la película de polímero de cristal líquido. Por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.207.240 describe el efecto de un revestimiento de un polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) con un color de reflexión dependiente del ángulo de visión que además comprende pigmentos de tipo absorción que exhiben un color de absorción específico. Se genera una marca, tal como un símbolo o un texto, en el revestimiento de CLCP por irradiación con láser. La radiación láser carboniza el material de CLCP en el área irradiada. Como resultado, el color del sustrato sobre el que se reviste el CLCP, o el color de los pigmentos de absorción incorporados al CLCP, se hace visible en el área irradiada. Sin embargo, el método requiere láseres de alta potencia para carbonizar el material y hacer visibles las marcas.
- 15
- 20 Otra posibilidad se describe en el documento de Patente US 2011/0135890 A1, que describe una marca de polímero de cristal líquido obtenible mediante la aplicación de una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato, calentamiento de la composición para llevar la misma a un primer estado de cristal líquido quiral, aplicación a al menos un área de la primera composición de una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, calentamiento de la al menos un área para llevar la misma a un segundo estado de cristal líquido quiral y, posteriormente, curado y/o polimerización del producto resultante. Además, el documento de Patente EP 1876216 A1 desvela una capa múltiple de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), en la que al menos dos capas de CLCP que difieren en al menos una propiedad óptica están dispuestas una encima de la otra, caracterizada por que dichas al menos dos capas están químicamente reticuladas entre sí a través de la red de polímero, tal como para formar un cuerpo sólido mecánicamente único que se puede triturar en pigmentos. Otra solución se desvela en el documento de Patente US 2006/0257633 A1 y se aplica no solo a los polímeros de cristal líquido sino a los polímeros en general. El método consiste en aplicar una sustancia de permeación a una región predeterminada en la superficie del sustrato de polímero y poner en contacto un fluido supercrítico con la superficie del sustrato polimérico a la que se ha aplicado para hacer que la sustancia de permeación permee al interior del sustrato de polímero. El método hace posible modificar selectivamente (parcialmente) una parte de la superficie del polímero. Sin embargo, para procesos industriales donde se requiere una alta velocidad de marcado para un gran número de artículos el método es complejo y caro de implementar.
- 25
- 30
- 35

Uno de los inconvenientes de los métodos citados anteriormente es la falta de capacidad para modificar la capa de polímero de cristal líquido quiral de forma selectiva y controlada y para crear una marca o codificación fuerte y fiable que sea difícil, si no imposible, de reproducir y también sea compatible con una línea de producción (procesos para fabricar artículos tales como pasaportes, envasado, etc.).

40

Tanto el documento de Patente US 2012/0141745 A1 como el documento de Patente US 2012/0141697 A1 desvelan un sustrato que tiene sobre el mismo una marca o capa que comprende una composición de precursor de cristal líquido quiral curada. La composición de precursor de cristal líquido quiral comprende al menos una sal que cambia la posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por la composición curada en comparación con una posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición curada que no contiene la al menos una sal. El sustrato descrito por el documento de Patente US 2012/0141697 A1 comprende además una resina modificadora preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables que está dispuesta entre el sustrato y la marca o capa y en contacto con la marca o capa en una o más áreas de la misma. Está resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que comprende al menos una sal en el sustrato en una o más áreas en las que está dispuesta entre el sustrato y la marca o capa.

45

50

El problema subyacente a la presente invención es mejorar el sustrato desvelado en el documento de Patente US 2012/0141697 A1 y, en particular, mejorar la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada cuya posición se ha cambiado mediante la resina modificadora para obtener de ese modo un color mejorado y un mejor contraste de la marca. Otro problema subyacente a la invención es aumentar la tasa de producción alcanzable de la marca y hacerla comparable con la producción de cadena de suministro en campos tales como productos farmacéuticos y cigarrillos donde el número de unidades (envases) que se procesan por unidad de tiempo es particularmente alto.

55

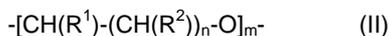
60

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha descubierto inesperadamente que los problemas anteriores se pueden solucionar mediante la provisión de una composición de precursor de cristal líquido quiral en forma sin sal que contiene una clase particular de compuestos dopantes quirales y mediante el uso de un tipo particular de resina modificadora.

65

Por lo tanto, la presente invención proporciona un sustrato que tiene sobre el mismo una marca o capa que comprende una composición de precursor de cristal líquido quiral sin sal en un estado de cristal líquido quiral en forma curada (endurecida). La composición de precursor de cristal líquido quiral comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de la fórmula (I) expuesta posteriormente. Además, una resina modificadora con funcionalidades éter que comprenden al menos una unidad de fórmula (II):

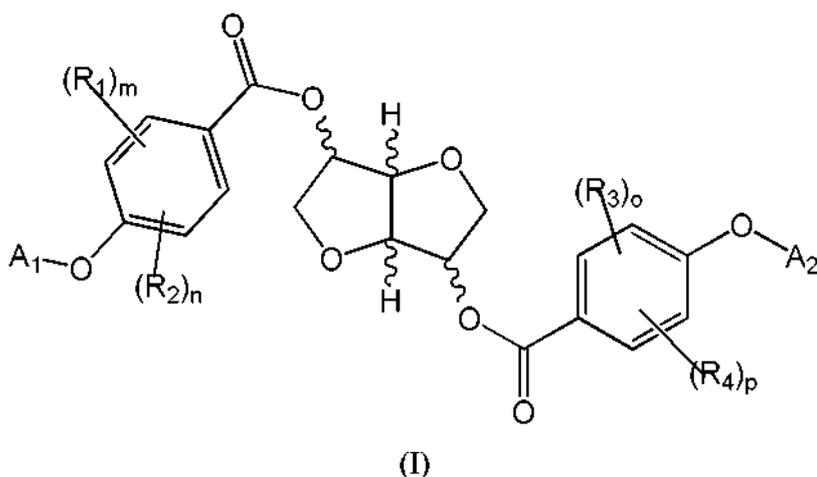


en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4, m es un número entero de 2 a 20, y R¹ y R² son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁₋₄ (tal como metilo, etilo, propilo y butilo), está dispuesta entre el sustrato y la marca o capa y en contacto con la marca o capa en una o más áreas de la misma. En otra realización que no es parte de la presente invención, una resina modificadora (a) preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables que comprende una media de al menos una funcionalidad éter (-C-O-C-) por grupo polimerizable está dispuesta entre el sustrato y la marca o capa y en contacto con la marca o capa en una o más áreas de la misma. La resina modificadora cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada (sin sal) (cuando está en estado de cristal líquido quiral) sobre el sustrato en una o más áreas.

La presente invención también proporciona una marca o capa que está modificada localmente mediante una resina modificadora como tal (es decir, sin la presencia de un sustrato). La expresión "resina modificadora", como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, incluye las resinas curadas que se exponen posteriormente, y también incluye resinas acuosas tales como, por ejemplo, poliacrilatos.

En un aspecto, la composición de precursor de cristal líquido quiral puede comprender uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más y, en particular, al menos dos) compuestos nemáticos A diferentes y uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más) compuestos dopantes quirales B diferentes (preferentemente todos los cuales son de fórmula (I)) que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral tras calentamiento. Además, los uno o más compuestos nemáticos A pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, todos los uno o más compuestos nemáticos A pueden comprender al menos un grupo polimerizable. El al menos un grupo polimerizable puede comprender, por ejemplo, un grupo que es capaz de tomar parte en una polimerización por radicales libres y, en particular, un enlace carbono-carbono insaturado (preferentemente activado) tal como, por ejemplo, un grupo de fórmula H₂C=CH-C(O)- o de fórmula H₂C=C(CH₃)-C(O)-.

Los uno o más compuestos dopantes quirales B comprendidos en la composición de precursor de cristal líquido quiral comprenden uno o más compuestos dopantes quirales (B) de fórmula (I):



en la que:

R₁, R₂, R₃, y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
A₁ y A₂ indican cada uno independientemente un grupo de fórmula -[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;
m, n, o, y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;
y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y
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 aspectos de los compuestos de fórmula (I), y puede ser igual a 0 y/o el número total de átomos de carbono en R₁, R₂, R₃, y R₄ puede no exceder de 8 y/o R₁, R₂, R₃, y R₄ pueden indicar cada uno independientemente alquilo C₁-C₃ o alcoxi C₁-C₃ y/o al menos dos (por ejemplo, al menos tres o todos) de m, n, o, y p pueden indicar 0.

5 En otro aspecto más del sustrato/marca de la presente invención, al menos uno de los uno o más monómeros polimerizables que comprenden un promedio de al menos una funcionalidad éter (por ejemplo, un promedio de al menos dos funcionalidades éter o al menos tres funcionalidades éter) por grupo polimerizable para proporcionar la resina modificadora (a) que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada (sin sal) puede comprender al menos dos enlaces carbono-carbono
10 insaturados y/o al menos uno de estos uno o más monómeros polimerizables que comprenden un promedio de al menos una funcionalidad éter por grupo polimerizable puede comprender al menos un grupo polimerizable de fórmula H₂C=CH-C(O)- o de fórmula H₂C=C(CH₃)-C(O)-.

15 En aún otro aspecto que no es parte de la presente invención, los uno o más monómeros polimerizables para la resina modificadora (a) pueden comprender un promedio de al menos cuatro funcionalidades éter por grupo polimerizable. Además, las funcionalidades éter de los uno o más monómeros polimerizables que comprenden un promedio de al menos una funcionalidad éter por grupo polimerizable se pueden proporcionar mediante al menos una o más unidades alquilenoxi que tienen 2, 3 o 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, grupos etilenoxi (-CH₂-CH₂-O-) y/o grupos propilenoxi (-CH₂-CH₂-CH₂-O- y/o -CH₂-CH(CH₃)-O-).
20

En otro aspecto que no es parte de la presente invención, al menos un 80 % en moles de los uno o más monómeros polimerizables para preparar la resina modificadora (a) puede comprender al menos una funcionalidad éter y/o al menos un 90 % en moles de los uno o más monómeros polimerizables para preparar la resina modificadora puede comprender al menos cuatro funcionalidades éter.
25

Por ejemplo, al menos uno de los uno o más monómeros polimerizables que tienen un promedio de al menos una funcionalidad éter por grupo polimerizable para proporcionar la resina modificadora (a) puede comprender uno o más grupos polimerizables (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis o más grupos) de fórmula H₂C=CH-C(O)- o H₂C=C(CH₃)-C(O)-. Algunos ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen poliéter acrilatos, poliéter acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéter acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos, poliéster acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéster acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos hexafuncionales, poliéster acrilatos tetrafuncionales, uretano acrilatos difuncionales aromáticos, uretano acrilatos difuncionales alifáticos, uretano acrilatos trifuncionales alifáticos, uretano acrilatos hexafuncionales alifáticos, uretano monoacrilatos, diacrilatos alifáticos, bisfenol A epoxi acrilatos, bisfenol A epoxi acrilatos modificados, epoxi acrilatos, epoxi acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, epoxi acrilatos modificados con ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de hidrocarburo acrilato, fenol acrilatos etoxilados, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilatos, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, dipropilenglicol diacrilato, tripropilenglicol diacrilato, poliéter tetraacrilatos, ditrimetilpropano tetraacrilato etoxilado, dipentaeritritol hexaacrilato etoxilado, mezclas de pentaeritritol tri y tetraacrilatos etoxilados, dipropilenglicol diacrilato, trimetilol propano triacrilatos etoxilados, tripropilenglicol diacrilato, y bisfenol A diacrilatos etoxilados.
30
35
40

En lo que respecta a la resina modificadora (b) anterior, R¹ y R² en la fórmula (II) pueden ser ambos, por ejemplo, hidrógeno y/o n puede ser 1, 2 o 3. Por ejemplo, R¹ y R² en la fórmula (II) pueden ser ambos hidrógeno y n puede ser 1.
45

En un aspecto del sustrato/marca de la presente invención, la resina modificadora para cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada (sin sal) puede comprender una resina curada por radiación, por ejemplo, una resina curada por UV.
50

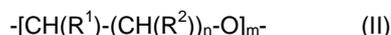
En otro aspecto, la resina modificadora puede desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada sin sal en al menos 5 nm y/o puede desplazar la posición a longitudes de onda más cortas o puede desplazar la posición a una longitud de onda más corta y/o la posición desplazada de la banda de reflexión selectiva puede estar en el intervalo visible. A este respecto, se indica que "desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva", como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones anexas, significa desplazar λ_{max} según se mide usando un dispositivo espectral analítico que mide la reflectancia de una muestra en el intervalo infrarrojo cercano-infrarrojo-visible-UV del espectro, tal como el dispositivo LabSpec Pro fabricado por Analytical Spectral Devices Inc. de Boulder, Colorado.
55

En otro aspecto más, al menos una de las una o más áreas del sustrato que portan la resina modificadora puede estar en forma de al menos una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, y una matriz de datos, y/o al menos una parte de la composición de precursor de cristal líquido quirral curada puede estar en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional,
60
65

un código de barras bidimensional, y una matriz de datos.

En aún otro aspecto, el sustrato de la presente invención puede ser o comprender al menos uno de una etiqueta, envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, productos alimenticios o una bebida (tal como, por ejemplo, café, té, leche, chocolate, etc.), un billete, una tarjeta de crédito, un sello, un sello fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un carnet de identidad, un carnet de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, una entrada de un evento, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectante, una lámina de aluminio y una mercancía. La marca de acuerdo con la presente invención también se puede crear sobre un sustrato tal como, por ejemplo, una película o lámina de tereftalato de polietileno (PET) o poliolefina tal como polietileno para transferir posteriormente a un sustrato permanente (por ejemplo, uno de los sustratos expuestos en la frase precedente). A este respecto, se ha de entender que la superficie del sustrato usado en la presente invención ya se puede haber provisto con una resina natural (es decir, no una resina modificadora) antes de que se aplique la resina modificadora a ello.

La presente invención proporciona además un método para proporcionar una marca sobre un sustrato. El método comprende la aplicación de una composición de precursor de cristal líquido quiral sin sal curable que comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de la fórmula (I) que se ha expuesto anteriormente sobre una superficie de un sustrato que porta en una o más áreas de la superficie del sustrato una resina modificadora con funcionalidades éter y que comprende al menos una unidad de fórmula (II):



en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4, m es un número entero de 2 a 20, y R¹ y R² son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁₋₄. Una realización adicional que no es parte de la presente invención se refiere a un método para proporcionar una marca sobre un sustrato que comprende la aplicación de una composición de precursor de cristal líquido quiral sin sal curable que comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de la fórmula (I) que se ha expuesto anteriormente sobre una superficie de un sustrato que porta en una o más áreas de la superficie del sustrato una resina modificadora preparada a partir de uno o más monómeros polimerizables que comprenden un promedio de al menos una funcionalidad éter (-C-O-C-) por grupo polimerizable. La resina modificadora es capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sin sal sobre el sustrato en las una o más áreas en las que está presente. La composición de precursor de cristal líquido quiral curable se aplica de un modo tal que la composición cubre al menos una parte de las una o más áreas que portan la resina modificadora y también cubre al menos una área de la superficie del sustrato que no porta la resina modificadora. El método comprende además el calentamiento de la composición de precursor de cristal líquido quiral aplicada para llevar la misma a un estado de cristal líquido quiral; y el curado de la composición en el estado de cristal líquido quiral (por ejemplo, mediante radiación, tal como radiación UV).

En un aspecto del método de la presente invención, la composición de precursor de cristal líquido quiral se puede calentar a una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C y más preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, para llevar la composición de precursor de cristal líquido quiral a un estado de cristal líquido quiral.

En otro aspecto del método, la composición de precursor de cristal líquido se puede aplicar sobre el sustrato mediante al menos uno de revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento de pantalla, revestimiento de cortina, impresión de huecograbado, flexografía, serigrafía, tampografía e impresión por inyección de tinta (por ejemplo, impresión por inyección de tinta de gota a demanda, impresión por inyección de válvula), y/o se puede aplicar en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, y una matriz de datos.

En otro aspecto más, la resina modificadora puede estar presente en al menos una de las una o más áreas en forma de al menos uno de una imagen, una fotografía, un logotipo, indicios, y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional apilado, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional, y una matriz de datos y/o se puede haber provisto sobre el sustrato mediante al menos una de impresión por inyección de tinta continua, impresión por inyección de tinta de gota a demanda, impresión por inyección de válvula, impresión por pulverización, flexografía, impresión en huecograbado, *offset*, impresión *offset* en seco, impresión tipográfica, tampografía y serigrafía.

En aún un aspecto adicional, el sustrato puede ser o puede comprender al menos uno de una etiqueta, envase, un cartucho, un recipiente o una cápsula que contiene productos farmacéuticos, productos nutracéuticos, productos alimenticios o una bebida (tal como, por ejemplo, café, té, leche, chocolate, etc.), un billete, una tarjeta de crédito, un

sello, un sello fiscal, un documento de seguridad, un pasaporte, un carnet de identidad, un carnet de conducir, una tarjeta de acceso, un billete de transporte, una entrada de un evento, un vale, una película de transferencia de tinta, una película reflectante, una lámina de aluminio, y una mercancía.

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

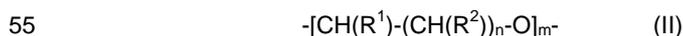
En otro aspecto del método de la presente invención, la composición de precursor de cristal líquido quirral puede comprender uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más y, en particular, al menos dos) compuestos nemáticos A diferentes y uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más)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

20 En aún un aspecto adicional del método que no es parte de la presente invención, al menos uno de los uno o más monómeros polimerizables que tienen un promedio de al menos una funcionalidad éter por grupo polimerizable para proporcionar la resina modificadora (a) anterior que cambia la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada (sin sal) puede comprender al menos dos enlaces carbono-carbono insaturados. Por ejemplo, al menos uno de los uno o más monómeros polimerizables para proporcionar la resina modificadora pueden comprender uno o más grupos (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, cinco, seis, o más grupos) de fórmula $H_2C=CH-C(O)-$ o $H_2C=C(CH_3)-C(O)-$. Algunos ejemplos no limitantes de los monómeros correspondientes incluyen poliéter acrilatos, poliéter acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéter acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos, poliéster acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéster acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos hexafuncionales, poliéster acrilatos tetrafuncionales, uretano acrilatos difuncionales aromáticos, uretano acrilatos difuncionales alifáticos, uretano acrilatos trifuncionales alifáticos, uretano acrilatos hexafuncionales alifáticos, uretano monoacrilatos, diacrilatos alifáticos, bisfenol A epoxi acrilatos, bisfenol A epoxi acrilatos modificados, epoxi acrilatos, epoxi acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, epoxi acrilatos modificados con ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de hidrocarburo acrilato, fenol acrilatos etoxilados, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilados, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, dipropilenglicol diacrilato, tripropilenglicol diacrilato, poliéter tetraacrilatos, ditrimetilolpropano tetraacrilato etoxilado, dipentaeritritol hexaacrilato etoxilado, mezclas de pentaeritritol tri y tetraacrilatos etoxilados, dipropilenglicol diacrilato, trimetilol propano triacrilatos etoxilados, tripropilenglicol diacrilato, y bisfenol A diacrilatos etoxilados.

- 40 La resina modificadora (a) o (b) puede comprender una resina curada por radiación, por ejemplo, una resina curada por UV. En otro aspecto del método de la presente invención, la resina modificadora puede comprender una resina acuosa que se puede secar mediante medios convencionales tales como calor.

45 La presente invención proporciona además un sustrato que se proporciona con una marca, en el que el sustrato es obtenible mediante el método de la presente invención como se ha expuesto anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo).

La presente invención también proporciona un método para desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quirral, en el que la composición es sin sal y comprende (i) uno o más compuestos nemáticos y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quirral y son de la fórmula (I) que se ha expuesto anteriormente. El método comprende poner en contacto la composición de precursor de cristal líquido quirral con una resina modificadora con funcionalidades éter y que comprende al menos una unidad de fórmula (II):



en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4, m es un número entero de 2 a 20, y R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_{1-4} , y en el que la resina modificadora es capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quirral curada sin sal. La composición de precursor de cristal líquido quirral se calienta a continuación a una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, más preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, para llevarla a un estado de cristal líquido quirral. Después de eso la composición de precursor de cristal líquido quirral se cura. Otro aspecto que no es parte de la presente invención se refiere a un método para desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quirral, en el que la composición es sin sal y comprende (i) uno o más compuestos nemáticos y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales que son capaces de dar lugar a un

estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de la fórmula (I) expuesta anteriormente. El método comprende poner en contacto la composición de precursor de cristal líquido quiral con una resina modificadora (a) que se prepara a partir de uno o más monómeros polimerizables que comprenden un promedio de al menos una funcionalidad éter (-C-O-C-) por grupo polimerizable y en el que la resina modificadora es capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sin sal. La composición de precursor de cristal líquido quiral se calienta a continuación a una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, más preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, para llevarla a un estado de cristal líquido quiral. Después de eso, la composición de precursor de cristal líquido quiral se cura.

En un aspecto del método, la posición de la banda de reflexión selectiva se puede desplazar en al menos 5 nm. Otros aspectos del método tales como, por ejemplo, aspectos relacionados con los compuestos A y los compuestos B incluyen los que se han expuesto anteriormente con respecto al sustrato/marca de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente invención se describe además en la descripción detallada que sigue a continuación, por referencia a la pluralidad de figuras a modo de ejemplos no limitantes de realizaciones a modo de ejemplo de la presente invención, y en las que:

- la Figura 1 es un diagrama que muestra la posición de la banda de reflexión selectiva (λ_{\max}) de una composición de precursor de cristal líquido quiral curada adecuada para su uso en la presente invención en función de la concentración del dopante quiral contenido en la misma, basado en materia seca;
- la Figura 2 muestra un objeto de la presente invención que usa una resina modificadora para crear un registro perfecto, en comparación con otras tecnologías existentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los detalles mostrados en el presente documento son a modo de ejemplo y únicamente con fines de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención y se presentan en la causa de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácil de entender de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. A este respecto, no se hace ningún intento de mostrar detalles estructurales de la presente invención con más detalle que el necesario para la comprensión fundamental de la presente invención, haciendo evidente la descripción tomada con las figuras para los expertos en la materia de cómo se pueden poner en práctica las diversas formas de la presente invención.

El sustrato para el uso en la presente invención no se limita particularmente y puede ser de diversos tipos. Por ejemplo, el sustrato puede consistir (básicamente) en o comprender uno o más de un metal (por ejemplo, en forma de un recipiente, tal como una lata, una cápsula o un cartucho cerrado para albergar diversos artículos tales como, por ejemplo, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos, bebidas o productos alimenticios), una tela, un revestimiento, y equivalentes del mismo, vidrio (por ejemplo, en forma de un recipiente tal como una botella para albergar diversos artículos tales como, por ejemplo, productos nutracéuticos, productos farmacéuticos, bebidas o productos alimenticios), cartón (por ejemplo, en forma de envase), papel, y un material polimérico tal como, por ejemplo, PET o polietileno (por ejemplo, en forma de un recipiente o como parte de un documento de seguridad). Se indica que estos materiales de sustrato se dan exclusivamente con fines de ejemplo, sin restringir el ámbito de la invención. En general, cualquier sustrato (que puede no ser necesariamente plano y puede ser irregular) cuya superficie no sea soluble, o solo ligeramente soluble, en el disolvente o disolventes usados en la composición de precursor de polímero líquido quiral es un sustrato adecuado para los fines de la presente invención.

El sustrato puede tener ventajosamente una superficie o fondo oscuro o negro sobre el que se va a aplicar la composición de precursor. Sin el deseo de quedar unidos a ninguna teoría, se especula que en el caso de un fondo oscuro o negro la luz transmitida por el material de cristal líquido colestérico se absorbe en mayor medida por el fondo, mediante lo cual cualquier retrodispersión desde el fondo no molesta la percepción de la propia reflexión del material de cristal líquido colestérico a simple vista. Por el contrario, sobre un sustrato con una superficie o fondo claro o blanco el color de la reflexión del material de cristal líquido colestérico es menos visible cuando se compara con un fondo oscuro o negro, debido a la fuerte retrodispersión desde el fondo. Sin embargo, incluso en el caso de un fondo claro o blanco un material de cristal líquido colestérico se puede reconocer con la ayuda de un filtro de polarización circular debido a que refleja selectivamente solo uno de los dos posibles componentes de la luz polarizada circular, de acuerdo con su estructura helicoidal quiral. El sustrato de acuerdo con la presente invención puede comprender además elementos de seguridad adicionales, tales como pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, colorantes, escamas, elementos ópticamente variables, pigmentos magnéticos, etc.

La composición de precursor de cristal líquido quiral sin sal que se usa para fabricar la marca de acuerdo con la presente invención y se aplica (por ejemplo, se deposita) sobre al menos una parte de al menos una superficie del sustrato (y sobre al menos una parte de la resina modificadora en la al menos una superficie del sustrato) comprende una mezcla de (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos colestéricos (es

decir, dopantes quirales) B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición y son de la fórmula (I) expuesta anteriormente. El tono del estado colestérico obtenible depende de la proporción relativa de los compuestos nemático y colestérico. Por lo general, la concentración (total) de los uno o más compuestos nemáticos A en la composición de precursor de cristal líquido quiral para su uso en la invención será aproximadamente de cuatro a aproximadamente cincuenta veces la concentración (total) de los uno o más compuestos dopantes quirales B. A menudo, una composición de precursor de cristal líquido quiral con una alta concentración de compuestos dopantes quirales B no es deseable (aunque posible en numerosos casos) debido a que los uno o más compuestos dopantes quirales B tienden a cristalizar, haciendo de ese modo imposible obtener el estado de cristal líquido deseado que tiene las propiedades ópticas específicas.

A este respecto, se ha de entender que la expresión "sin sal", como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones anexas, significa que la composición de precursor de cristal líquido quiral no contiene más que cantidades traza de una sal o sales, por ejemplo, no más de un 0,1 % en peso y preferentemente no más de un 0,01 % en peso, y preferentemente no más de un 0,001 % en peso, basado en el contenido de sólidos de la composición de precursor. Lo más preferentemente, la composición está completamente sin sal o contiene al menos no más de 5 ppm de sal.

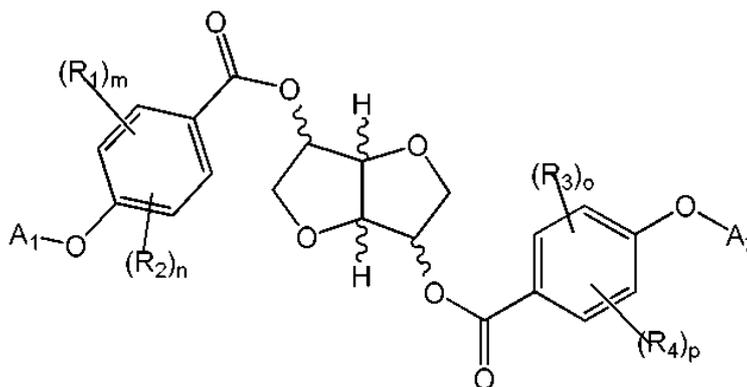
Los compuestos nemáticos A que son adecuados para su uso en la composición de precursor de cristal líquido quiral se conocen en la técnica; cuando se usan solos (es decir, sin compuestos colestéricos) se disponen por sí mismos en un estado caracterizado por su birrefringencia. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que son adecuados para su uso en la presente invención se describen, por ejemplo, en los documentos de Patente WO 93/22397, WO 95/22586, EP-B-0 847 432, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.589.445, y los documentos de Patente US 2007/0224341 A1 y JP 2009-300662 A.

Una clase preferente de compuestos nemáticos para su uso en la presente invención comprende uno o más (por ejemplo, 1, 2 o 3) grupos polimerizables, idénticos o diferentes entre sí, por molécula. Algunos ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de tomar parte en una polimerización por radicales libres y, en particular, grupos que comprenden un doble o triple enlace carbono-carbono tales como, por ejemplo, un resto acrilato, un resto vinilo o un resto acetilénico. Son particularmente preferentes como grupos polimerizables los restos acrilato.

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

Algunos ejemplos de grupos que pueden estar presentes opcionalmente para unir los grupos polimerizables y los grupos arilo (por ejemplo, fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen aquellos que se muestran a modo de ejemplo en el presente documento para los compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) (incluyendo los de las fórmulas (IA), (IA'), (IB) y (IB') expuestas posteriormente). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender uno o más grupos de la fórmula indicada anteriormente como el significado para A₁ y A₂ en la fórmula (I), por lo general unidos a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Posteriormente se dan ejemplos no limitantes específicos de compuestos nemáticos que son adecuados para su uso en la presente invención.

Como se ha expuesto anteriormente, los uno o más compuestos dopantes quirales B comprendidos en la composición de precursor de cristal líquido quiral para su uso en la presente invención comprenden (y preferentemente consisten en) uno o más compuestos dopantes quirales B de fórmula (I):



(I)

en la que:

R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;

A_1 y A_2 indican cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;

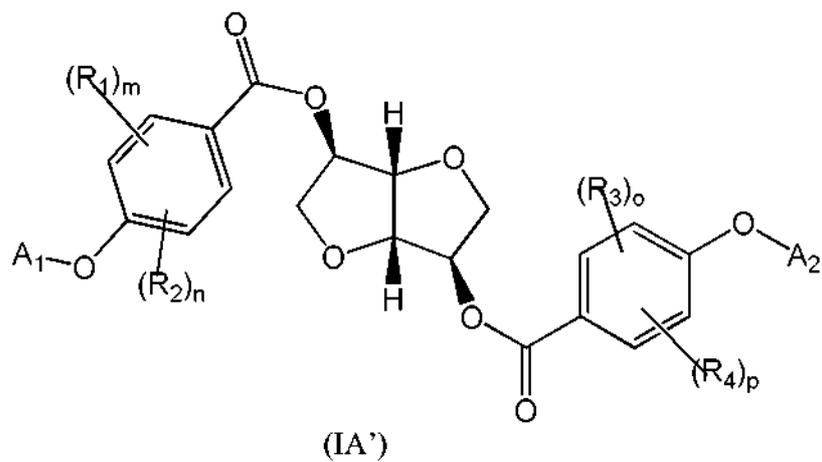
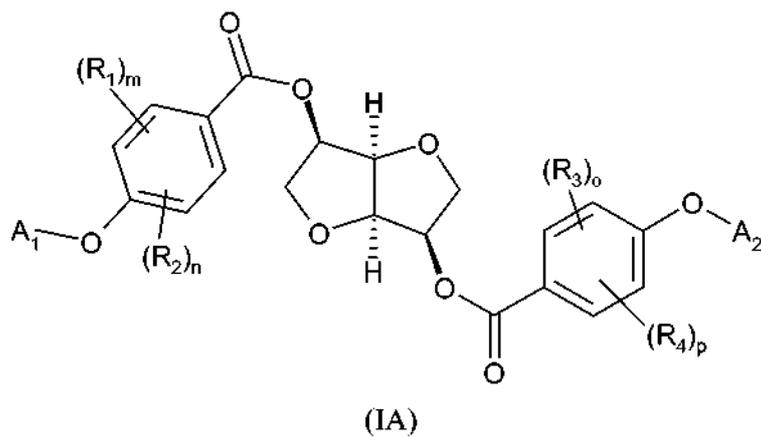
5 m , n , o , y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;

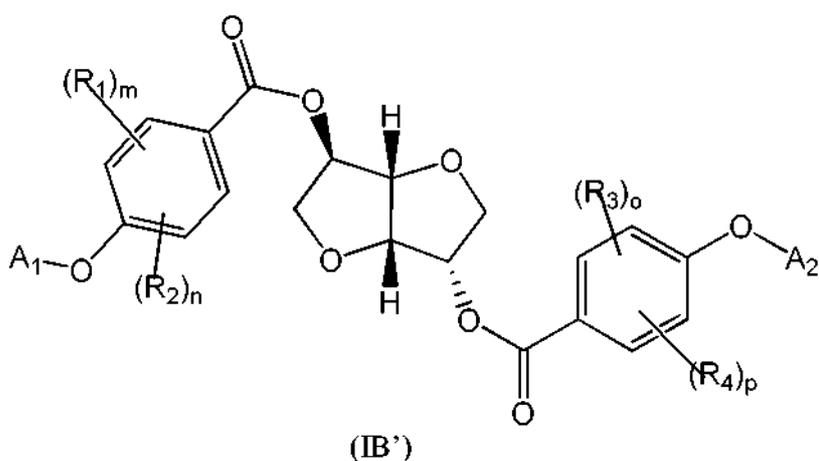
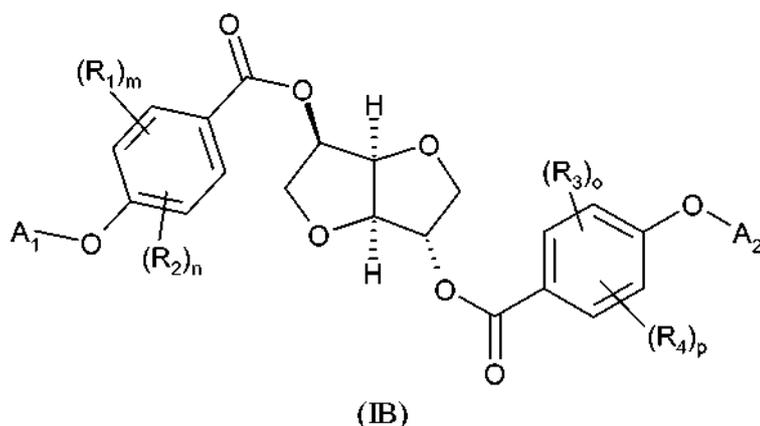
y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y

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.

Los compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) incluyen los compuestos de las siguientes fórmulas (IA), (IA'),

10 (IB) y (IB'):





En cada una de las fórmulas (IA), (IA'), (IB) y (IB') anteriores:

- 5 R₁, R₂, R₃, y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
 A₁ y A₂ indican cada uno independientemente un grupo de fórmula -[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;
 m, n, o, y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;
 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y
 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.

10

En una realización de los compuestos de fórmulas (IA), (IA'), (IB) y (IB') (y de los compuestos de fórmula (I)), R₁, R₂, R₃ y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₃ (es decir, metilo, etilo, propilo o isopropilo). En una realización alternativa, R₁, R₂, R₃, R₄, en las fórmulas (IA), (IA'), (IB) y (IB') (y en la fórmula (I)) indican cada uno independientemente alcoxi C₁-C₃ (es decir, metoxi, etoxi, propoxi o isopropoxi). Entre los grupos alquilo y alcoxi, son preferentes los grupos metilo y metoxi.

15

En otra realización de los compuestos de fórmula (I) y de fórmulas (IA), (IA'), (IB) y (IB'), R₁, R₂, R₃ y R₄ indican cada uno independientemente metilo o etilo (preferentemente metilo); y la suma (m + n) es 0 o 1 y la suma (o + p) es 0 o 1. En otra realización más, R₁, R₂, R₃ y R₄ indican cada uno independientemente metoxi o etoxi (preferentemente metoxi); y la suma (m + n) es 0 o 1 y la suma (o + p) es 0 o 1.

20

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

25

Algunos ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 3 o 4 átomos de carbono incluyen isopropoxi, but-1-oxi, but-2-oxi, y *terc*-butoxi. Algunos ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 6 átomos de carbono incluyen hex-1-oxi, hex-2-oxi, hex-3-oxi, 2-metil-pent-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-dimetilbut-1-oxi, 2,2-dimetilbut-3-oxi, 2,2-dimetilbut-4-oxi, 4,4-dimetilbut-1-oxi, 2,3-dimetilbut-1-oxi, 2,3-dimetilbut-2-oxi, 2,3-dimetilbut-3-oxi, y 3,4-dimetilbut-1-oxi.

30

Los ejemplos específicos no limitantes de compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) para su uso en la presente

invención se proporcionan posteriormente.

Los uno o más compuestos dopantes quirales B estarán presentes habitualmente en una concentración total de un 0,1 % a un 30 % en peso, por ejemplo, de un 0,1 % a un 25 %, o de un 0,1 % a un 20 % en peso, basado en el peso total de la composición. Por ejemplo, en el caso de impresión por inyección de tinta, los mejores resultados se obtendrán a menudo con concentraciones de un 3 % a un 10 % en peso, por ejemplo de un 5 % a un 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero. Los uno o más compuestos nemáticos A estarán presentes a menudo en una concentración de un 30 % a un 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de polímero.

La resina modificadora (a) no se limita particularmente siempre que esté hecha de uno o más monómeros polimerizables que comprendan un promedio de al menos una funcionalidad éter (-C-O-C-) (por ejemplo, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis o al menos siete funcionalidades éter) por grupo polimerizable y sea capaz de cambiar la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada en el sustrato en un grado perceptible. A este respecto, es preferente que la resina sea capaz de desplazar la posición de la banda de reflexión selectiva en al menos 5 nm, por ejemplo en al menos 10 nm, en al menos 20 nm, en al menos 30 nm, en al menos 40 nm, o en al menos 50 nm. Esta capacidad depende de diversos factores tales como, entre otros, los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quiral, por ejemplo, el dopante o dopantes quirales comprendidos en la misma, y la presencia o ausencia de grupos funcionales en la resina modificadora (y de ese modo en la superficie de la misma). Aquí se ha de entender que la expresión "monómero polimerizable", como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones anexas, incluye oligómeros polimerizables tales como, por ejemplo, oligómeros que se han formado mediante polimerización de dos o más (por ejemplo hasta 20, hasta 30, hasta 40, hasta 50 o incluso más) monómeros polimerizables y aún contienen al menos un grupo polimerizable (por ejemplo, al menos dos o al menos tres grupos polimerizables).

Algunos ejemplos de resinas modificadoras (a) incluyen las hechas a partir de (uno, dos, tres, cuatro o mas) monómeros polimerizables, cada uno de los cuales comprende, por ejemplo, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25 o más funcionalidades éter (-C-O-C-) por grupo polimerizable y que comprenden conjuntamente un promedio de al menos una funcionalidad éter (-C-O-C-) (por ejemplo, al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco, al menos seis o al menos siete funcionalidades éter) por grupo polimerizable presente en estos monómeros. A este respecto, se ha de entender que los monómeros polimerizables usados para producir la resina modificadora (a) y la resina modificadora (b) no se limitan a los que son polimerizables mediante polimerización por radicales libres. En su lugar, estos monómeros también incluyen, por ejemplo, monómeros que son polimerizables mediante polimerización catiónica y/o aniónica y/o mediante policondensación. Por lo tanto, algunos ejemplos no limitantes de resinas que son adecuadas para los fines de la presente invención incluyen resinas orgánicas tales como poliacrilatos, polimetacrilatos, polivinil éteres, ésteres de polivinilo, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos, polisulfonas, resinas fenólicas, resinas epoxi, y las formas mixtas de estas resinas. También son adecuadas las resinas mixtas inorgánicas/orgánicas tales como siliconas (por ejemplo, poliorganosiloxanos). Un tipo particular de resina que se puede usar en la presente invención son las resinas acuosas.

Algunos ejemplos no limitantes de las resinas modificadoras (a) y (b) para su uso en la presente invención incluyen además las que se preparan a partir de uno o más monómeros seleccionados entre poliéter acrilatos, poliéter acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéter acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos, poliéster acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, poliéster acrilatos modificados con amina), poliéster acrilatos hexafuncionales, poliéster acrilatos tetrafuncionales, uretano acrilatos difuncionales aromáticos, uretano acrilatos difuncionales alifáticos, uretano acrilatos trifuncionales alifáticos, uretano acrilatos hexafuncionales alifáticos, uretano monoacrilatos, diacrilatos alifáticos, bisfenol A epoxi acrilatos, bisfenol A epoxi acrilatos modificados, epoxi acrilatos, epoxi acrilatos modificados (tales como, por ejemplo, epoxi acrilatos modificados con ácido graso), oligómeros acrílicos, oligómeros de hidrocarburo acrilato, fenol acrilatos etoxilados, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, derivados de bisfenol A diacrilatos, polietilenglicol diacrilatos, neopentilglicol diacrilatos propoxilados, dipropilenglicol diacrilato, tripropilenglicol diacrilato, poliéter tetraacrilatos, ditrimetilopropano tetraacrilato etoxilado, dipentaeritritol hexaacrilato etoxilado, mezclas de pentaeritritol tri y tetraacrilatos etoxilados, dipropilenglicol diacrilato, trimetilol propano triacrilatos etoxilados, tripropilenglicol diacrilato, y bisfenol A diacrilatos etoxilados (opcionalmente en combinación con uno o más monómeros que son diferentes de los monómeros anteriores, con la condición de que los uno o más monómeros comprendan conjuntamente un promedio de al menos dos funcionalidades éter por grupo funcional).

Los ejemplos específicos no limitantes de monómeros que se pueden usar para preparar las resinas modificadoras para su uso en la presente invención son polietilenglicol diacrilatos y polietilenglicol dimetacrilatos que comprenden 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25 o 30 grupos etilenoxi, triacrilatos y trimetacrilatos de trimetilopropano etoxilado que comprenden 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25 o 30 grupos etilenoxi, tetraacrilatos y tetrametacrilatos de pentaeritritol etoxilado que comprenden 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25 o 30 grupos etilenoxi, y diacrilatos y dimetacrilatos de bisfenol A etoxilado que comprenden 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 25 o 30 grupos etilenoxi, así como los correspondientes monómeros propoxilados y etoxilados/propoxilados mixtos.

Se ha de entender que una parte de los monómeros polimerizables que se usan para preparar la resina modificadora (a) pueden no contener ninguna funcionalidad éter en absoluto o pueden contener menos de una funcionalidad éter por grupo polimerizable. Sin embargo, en este caso el monómero o monómeros restantes deben contener suficientes funcionalidades éter por grupo polimerizable para llevar el promedio al mínimo requerido de una funcionalidad éter por grupo polimerizable presente en los dos o más monómeros polimerizables. Además, es preferente que al menos un 80 % en moles, por ejemplo, al menos un 90 % en moles, al menos un 95 % en moles o un 100 % en moles de los uno o más monómeros polimerizables para preparar las resinas modificadoras para su uso en la presente invención comprendan al menos una funcionalidad éter (por ejemplo, al menos dos funcionalidades éter o al menos tres funcionalidades éter). Además, preferentemente al menos un 90 % en moles, por ejemplo, al menos un 95 % en moles o un 100 % en moles de los uno o más monómeros polimerizables para preparar las resinas modificadoras comprende al menos cuatro funcionalidades éter.

Además, se ha de entender que una resina modificadora para su uso en la presente invención no tiene que curarse (polimerizarse) completamente o secarse antes de que se ponga en contacto con una composición de precursor de cristal líquido quiral siempre que sea capaz de soportar los componentes y, en particular, el disolvente que pueda estar (y habitualmente estará) presente en la composición de precursor de cristal líquido quiral (sin curar) (por ejemplo, que la resina modificadora no se disuelva de ese modo en ningún grado significativo). El curado de una resina modificadora solo parcialmente curada se puede completar, por ejemplo, junto con el curado del precursor de cristal líquido quiral (por ejemplo, mediante radiación UV).

Otra gran ventaja sobre la técnica anterior existente (como se ilustra, por ejemplo, en los documentos de Patente WO 2001/024106, WO 2008/127950) es la posibilidad de crear un registro perfecto sin el uso de técnicas de enmascaramiento. Por registro perfecto se pretende indicar la posibilidad de tener en muy pocas etapas y/o etapas de proceso o procesos una capa individual de un polímero de cristal líquido en la que están presentes simultáneamente dos o más zonas con propiedades de desplazamiento de color diferentes y/o diferentes posiciones de la banda de reflexión selectiva, y estas zonas pueden ser perfectamente adyacentes sin ninguna separación o superposición entre ellas, como se muestra en la Figura 2. Esta ventaja se debe al hecho de que la composición de precursor de cristal líquido se aplica en una etapa, y sus propiedades se modifican localmente por parte de la resina modificadora. Para obtener un resultado similar sin el presente método, se tendrían que aplicar y curar dos o más composiciones de precursor de cristal líquido en etapas sucesivas con una precisión excesivamente alta con el fin de cubrir las regiones adyacentes sin separaciones ni superposiciones (como se muestra en la Figura 2). El presente método permite la creación directa de un logotipo, marca, codificación, código de barras, patrón, matriz de datos que contiene diferente información y/o color al mismo tiempo. Las posibilidades proporcionadas por el presente método incluyen el uso de mezclas de resinas modificadoras (por ejemplo, mezclas de dos, tres, cuatro o más resinas modificadoras), tanto en forma de mezclas físicas curadas de dos o más resinas modificadoras como en forma de dos o más resinas modificadoras diferentes que están presentes (por separado) en diferentes ubicaciones de la superficie del sustrato. Además, o alternativamente, también se pueden usar dos o más composiciones de precursor de cristal líquido quiral diferentes que difieren, por ejemplo, en la concentración del dopante o dopantes quirales B y/o con respecto al tipo de dopante o dopantes quirales B en la misma. Esto da lugar a un gran número de combinaciones posibles de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas modificadoras que pueden estar presentes sobre la superficie de un único sustrato. Este gran número de posibles combinaciones permite, entre otras, la posibilidad de crear un código y/o marca específico que es difícil de falsificar debido a que cualquiera que quiera reproducirlo tendría que tener la composición exacta de la composición de precursor de cristal líquido quiral y la naturaleza de la resina o resinas modificadoras. La incorporación de elementos de seguridad específicos adicionales tales como, por ejemplo, elementos de seguridad de infrarrojo cercano, infrarrojo y/o UV (conocidos exclusivamente por el productor de la marca) en la composición de precursor de cristal líquido y/o en la resina modificadora, hace la falsificación incluso más difícil. Por lo tanto, la presente invención también contempla e incluye el uso de composiciones de precursor de cristal líquido quiral y resinas modificadoras que comprenden tales elementos de seguridad específicos adicionales.

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

También se ha de entender que la presente invención no se limita a cambiar el desplazamiento de color de una longitud de onda en el intervalo visible a otra longitud de onda en el intervalo visible del espectro electromagnético. Por ejemplo, una resina modificadora puede desplazar la totalidad o una parte de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada del intervalo de IR al intervalo visible o viceversa, o del intervalo visible al intervalo de UV o viceversa, o de intervalo de IR al intervalo de UV o viceversa. Por ejemplo, una resina modificadora puede desplazar la totalidad o una parte de la banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada del intervalo de IR al intervalo visible, o del intervalo visible al intervalo de UV, o del intervalo de IR al intervalo de UV.

La composición de precursor de cristal líquido quirál se puede aplicar sobre la superficie del sustrato mediante cualquier método adecuado como, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillo, revestimiento con pantalla, revestimiento con cortina, impresión de huecograbado, flexografía, impresión *offset*, impresión *offset* en seco, impresión tipográfica, serigrafía, tampografía, impresión por inyección de tinta (por ejemplo, impresión por inyección de tinta de gota a demanda, impresión por inyección de válvula). En una de las realizaciones de la presente invención, la aplicación (por ejemplo, deposición) de una composición para marcar la marca o capa y/o una composición para marcar las resinas modificadoras se lleva a cabo con una técnica de impresión tal como, por ejemplo, impresión por inyección de tinta (continua, de gota a demanda, etc.), flexografía, tampografía, impresión en huecograbado, serigrafía, etc. Por supuesto, también se pueden usar otras técnicas de impresión conocidas por los expertos en la materia de la impresión. En una de las realizaciones preferentes de la invención, se emplea impresión por flexografía tanto para aplicar la resina como para aplicar la composición de precursor de cristal líquido quirál. En otra realización preferente de la invención, se usan técnicas de impresión por inyección de tinta tanto para aplicar la resina modificadora como para aplicar la composición de precursor de cristal líquido quirál. También se contempla que se puedan usar dos técnicas diferentes para aplicar la resina modificadora y la composición de precursor de cristal líquido quirál, respectivamente. Las impresoras industriales de inyección de tinta, utilizadas habitualmente para aplicaciones de numeración, codificación y marcado en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente adecuadas. Las impresoras de inyección de tinta preferentes incluyen impresoras por inyección de tinta continuas de boquilla individual (también denominadas impresoras de trama o de múltiples niveles desviados) e impresoras por inyección de tinta de gota a demanda, en particular impresoras por inyección de válvula. El grosor de la composición de polímero de cristal líquido aplicado, después del curado, de acuerdo con las técnicas de aplicación descritas anteriormente, será habitualmente al menos 1 μm , por ejemplo, al menos 3 μm , o al menos 4 μm , y habitualmente no será más de 20 μm , por ejemplo, no más de 15 μm , no más de 10 μm , o no más de 6 μm . El grosor de la resina modificadora aplicada, después del curado, de acuerdo con las técnicas de aplicación descritas anteriormente será habitualmente al menos 1 μm , por ejemplo, al menos 3 μm , o al menos 5 μm , pero habitualmente no será más de 10 μm .

En particular, si una composición de polímero para su uso en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quirál o una composición para preparar una resina modificadora) se va a aplicar mediante las técnicas de impresión expuestas anteriormente, la composición comprenderá habitualmente un disolvente para ajustar su viscosidad a un valor que sea adecuado para la técnica de aplicación (impresión) empleada. Los valores de viscosidad habituales para tintas de impresión flexográfica están en el intervalo de aproximadamente 40 segundos a aproximadamente 120 segundos usando, por ejemplo, una taza DIN número 4. Los disolventes adecuados son conocidos por los expertos en la materia. Algunos ejemplos no limitantes de los mismos incluyen disolventes orgánicos de baja viscosidad, ligeramente polares y apróticos, tales como, por ejemplo, metil etil cetona (MEK), acetona, ciclohexanona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, y las mezclas de dos o más de los mismos.

Además, en particular si una composición de polímero para su uso en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quirál o una composición para preparar una resina modificadora) se va a aplicar mediante impresión por inyección de tinta, la composición de polímero también comprenderá habitualmente al menos un agente de conductividad conocido por los expertos en la materia.

Si una composición de precursor de cristal líquido quirál y/o una composición para preparar una resina modificadora para su uso en la presente invención se va a curar/polimerizar con radiación UV, la composición también comprenderá al menos un fotoiniciador. Algunos ejemplos no limitantes de los numerosos fotoiniciadores adecuados incluyen α -hidroxicetonas tales como 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y mezcla (por ejemplo, aproximadamente 1:1) de 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona y una o más de benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; glioxilatos de fenilo tales como formiato de metilbenzoilo y mezcla de éster de 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-etoxi]-etilo de ácido oxi-fenil-acético éster y éster de 2-[2-hidroxi-etoxi]-etilo de 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; fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoilo) suministrado 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) suministrados por Lambson.

Si una composición de polímero para su uso en la presente invención (es decir, una composición para preparar un precursor de cristal líquido quirál o una composición para preparar una resina modificadora) se va a curar mediante un método que es diferente de irradiación con luz UV tal como, por ejemplo, por medio de partículas de alta energía (por ejemplo, haces de electrones), rayos X, rayos gamma, etc., se puede prescindir, por ejemplo, del uso de un fotoiniciador.

También puede ser posible o incluso deseable curar especialmente la composición para preparar una resina modificadora térmicamente. En este caso, la composición contendrá habitualmente al menos un iniciador térmico de polimerización tal como, por ejemplo, un peróxido o un compuesto azoico. Otros ejemplos de iniciadores térmicos de polimerización son bien conocidos por los expertos en la materia.

Una composición de precursor de cristal líquido quirral y una composición para proporcionar una resina modificadora para su uso en la presente invención puede comprender también una diversidad de otros componentes opcionales que son adecuados y/o deseables para conseguir una propiedad particular deseada de la composición y, en general, pueden comprender cualquier componente/sustancia que no afecte adversamente una propiedad requerida de la composición en ningún grado significativo. Algunos ejemplos no limitantes de tales componentes opcionales son resinas, compuestos de silano, promotores de la adhesión, sensibilizadores para fotoiniciadores (si estuvieran presentes), etc. Por ejemplo, en especial una composición de precursor de cristal líquido quirral para su uso en la presente invención puede comprender uno o más compuestos de silano. Algunos ejemplos no limitantes de compuestos de silano adecuados incluyen silanos opcionalmente polimerizables tales como los de fórmula $R_1R_2R_3Si-R_4$ en la que R_1 , R_2 , y R_3 representan independientemente alcoxi y alcoxialcoxi que tienen un total de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y R_4 representa vinilo, alilo, alquilo C_{1-10} , (met)acriloxialquilo C_{1-6} , y glicidiloxialquilo C_{1-6} tal como, por ejemplo, viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-metacriloxipropil-trimetoxisilano, octiltrietoxisilano, y 3-glicidiloxipropil trietoxisilano de la familia Dynasilan® suministrada por Evonik.

La concentración de los uno o más compuestos de silano, si estuvieran presentes, en la composición de precursor de cristal líquido será habitualmente de un 0,5 % a un 5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Con el fin de fortalecer la seguridad de la marca o capa de acuerdo con la presente invención, una composición para marcar una resina modificadora y/o una composición para marcar un precursor de cristal líquido quirral para su uso en la presente invención pueden comprender además uno o más pigmentos y/o colorantes que absorban en la región visible o invisible del espectro electromagnético y uno o más pigmentos y/o colorantes que sean luminiscentes y/o uno o más pigmentos magnéticos. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes adecuados que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético incluyen derivados de ftalocianina. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes luminiscentes adecuados incluyen derivados de lantánidos. Algunos ejemplos no limitantes de pigmentos magnéticos adecuados incluyen partículas de óxidos de metales de transición tales como óxidos de hierro y cromo. La presencia de un pigmento o pigmentos y/o un colorante o colorantes mejorará y reforzará la seguridad de la marca frente a la falsificación.

Después de la aplicación (por ejemplo, deposición) de la composición de precursor de cristal líquido quirral de acuerdo con la invención sobre el sustrato, la composición de polímero se lleva a un estado de cristal líquido quirral que tiene unas propiedades ópticas específicas. La expresión "propiedades ópticas específicas" se ha de entender como un estado de cristal líquido con un tono específico que refleja un intervalo de longitud de onda específico (banda de reflexión selectiva). Para ese fin, la composición de precursor de cristal líquido quirral se calienta, el disolvente contenido en la composición, si estuviera presente, se evapora y tiene lugar la promoción al estado de cristal líquido quirral deseado. La temperatura usada para evaporar el disolvente y para promover la formación del estado de cristal líquido depende de los componentes de la composición de precursor de cristal líquido quirral y variará en numerosos casos de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, más preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C. Algunos ejemplos de fuentes de calentamiento adecuadas incluyen medios de calentamiento convencionales tales como una placa calentadora, un horno, una corriente de aire caliente y, en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara de IR. El tiempo de calentamiento requerido depende de varios factores tales como, por ejemplo, los componentes de la composición de polímero, el tipo de dispositivo de calentamiento y la intensidad del calentamiento (producción de energía del dispositivo de calentamiento). En numerosos casos, será suficiente un tiempo de calentamiento de aproximadamente 0,1 s, aproximadamente 0,5 s, o de aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 30 segundos tal como, por ejemplo, no más de aproximadamente 20 segundos, no más de aproximadamente 10 segundos, o no más de aproximadamente 5 segundos.

La marca de acuerdo con la presente invención se obtiene finalmente por curado y/o polimerización de la composición (completa) en el estado de cristal líquido quirral. La fijación o endurecimiento a menudo se llevará a cabo mediante irradiación con luz UV, que incluye la polimerización de los grupos polimerizables presentes en la composición de polímero.

Por lo tanto, un proceso completo para preparar una marca de la presente invención puede comprender las siguientes etapas:

- Aplicar una resina modificadora sobre un sustrato;
- Curar y/o secar la resina modificadora aplicada al menos parcialmente, por ejemplo completamente;
- Aplicar una composición de precursor de cristal líquido sin sal que comprende uno o más compuestos dopantes quirales B de fórmula (I) sobre una parte del sustrato que tiene la resina modificadora sobre el mismo;
- Calentar la composición de precursor de cristal líquido aplicada para llevarla al estado colestérico.

- Curar la composición de precursor de cristal líquido calentada (y opcionalmente, completar el curado y/o secado de la resina modificadora) para obtener la marca de acuerdo con la presente invención.

5 La marca de acuerdo con la presente invención se puede incorporar, por ejemplo, a un elemento de seguridad, un elemento de autenticidad, un elemento de identificación o un elemento de rastreo y trazado.

Los siguientes ejemplos se pretende que ilustren la invención sin restringirla.

10 EJEMPLOS

10 Preparación de una composición de precursor de cristal líquido quiral

15 Se preparó una composición de precursor de cristal líquido quiral como sigue a continuación, siendo los porcentajes indicados en peso basado en el peso total de la composición:

15 Se pusieron un compuesto dopante quiral B de fórmula (I) mostrado anteriormente (3 %), un compuesto nemático A (47 %), y ciclopentanona (47,5 %) en un matraz que a continuación se calentó hasta que se obtuvo una solución. A la solución se añadieron 2-metil-1[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, fotoiniciador, 1,5 %) y un aditivo de superficie (1 %). La mezcla final se agitó hasta que se consiguió una disolución completa para
20 dar como resultado la composición de precursor de cristal líquido quiral.

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

25 La composición de precursor anterior se revistió sobre un sustrato de papel negro funcionalizado en algunas áreas con una resina modificadora (barniz curable con UV) de la siguiente fórmula (II):

15 %	Genomer 5275	(resina de oligoamina acrilada, disponible en RHAN para mejorar la resistencia al disolvente, etc., de la resina modificadora)
80 %	SR344	(polietilenglicol (400) diacrilato, disponible en SARTOMER)
5 %	Esacure Kip 160	(fotoiniciador, oligo[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)fenil]propanona, disponible en ESACURE)

30 La capa resultante de la composición de precursor se calentó a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 10 segundos para evaporar el disolvente y para desarrollar una fase de cristal líquido colestérica, es decir, un estado que muestra una banda de reflexión específica cuya posición depende de la concentración del compuesto dopante quiral B en la composición. Después de eso, la composición se curó por irradiación con una lámpara de UV (lámpara de mercurio de baja presión que tiene una irradiancia de UV de 10 mW/cm²) durante aproximadamente 1 segundo para congelar la fase de cristal líquido colestérica a través de copolimerización de los grupos polimerizables de los compuestos A y B. Después del curado, la composición estaba básicamente sin disolvente (solo estaban presentes
35 cantidades traza de ciclopentanona) y estaba comprendida por los componentes anteriores (en forma polimerizada) en los siguientes porcentajes en peso, basados en el peso total de la composición:

89,5 %	Compuesto A (precursor nemático)
5,7 %	Compuesto B (dopante quiral)
2,8 %	Fotoiniciador
2 %	Aditivo

40 La concentración del compuesto dopante quiral B en el precursor de cristal líquido colestérico permite controlar la posición de la banda de reflexión selectiva y, como resultado de la misma, el color de la capa de precursor de cristal líquido quiral curada. Esto se ilustra mediante la Figura 1 que es un gráfico de la longitud de onda de la reflexión normal máxima en función de la concentración de un compuesto dopante quiral B en la composición seca. Con un 5,7 % del dopante quiral específico usado en la composición de precursor, la longitud de onda de la reflexión normal máxima de la composición es aproximadamente a 533 nm, lo que significa un color verde de la capa correspondiente. Como se muestra en la Figura 1, el aumento (disminución) de la concentración del compuesto
45 dopante quiral B en la composición da como resultado una disminución (aumento) de la longitud de onda de la reflexión normal máxima.

50 Cuando está presente en la parte superior de la resina modificadora, la banda de reflexión se desplaza hacia longitudes de onda mayores y, en este ejemplo, la reflexión normal máxima de la composición es aproximadamente a 620 nm según se mide con el dispositivo LabSpec Pro fabricado por Analytical Spectral Devices Inc. de Boulder, Colorado. Tanto el desplazamiento de color sin modificar (550 nm) como el desplazamiento de color modificado (620 nm) muestran una intensidad de reflexión aumentada que proporciona un mejor contraste de color así como un

tiempo de desarrollo básicamente disminuido (tiempo de calentamiento requerido para desarrollar la fase de cristal líquido quiral) en comparación con el sustrato desvelado en el documento de Patente US 2012/0141697 A1.

5 El sustrato de papel negro se puede obtener mediante impresión flexográfica de una capa de una tinta negra convencional curable con UV como, por ejemplo, la tinta negra de UV "negro de proceso" (disponible en SIEGWERK) sobre un papel blanco (90 g, disponible en GASCOGNE LAMINATES). La funcionalización se realiza mediante impresión flexográfica de la composición de barniz curable con UV expuesta anteriormente y posterior curado de la misma.

10 Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes compuestos en los Ejemplos anteriores como compuesto dopante quiral B de fórmula (I):

bis(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 15 4-(4-(acrililoiloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de (3R,3aR,6R,6aR)-6-(4-(4-(acrililoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3-ilo;
 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;
 20 bis(4-(acrililoiloxi)-2-metilbenzoato) de (3R,3aR,6R,6aR)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)benzoato) de (3R,3aS,6S,6aS)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 bis(4-(acrililoiloxi)-2-metilbenzoato) de (3R,3aS,6S,6aS)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)benzoato) de (3R,3aS,6R,6aS)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 bis(4-(acrililoiloxi)-2-metilbenzoato) de (3R,3aS,6R,6aS)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo;
 25 bis(4-(acrililoiloxi)benzoato) de (3R,3aS,6R,6aS)-hexahidrofuro[3,2-b]furan-3,6-diilo.

Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes compuestos en los Ejemplos anteriores como compuesto nemático A:

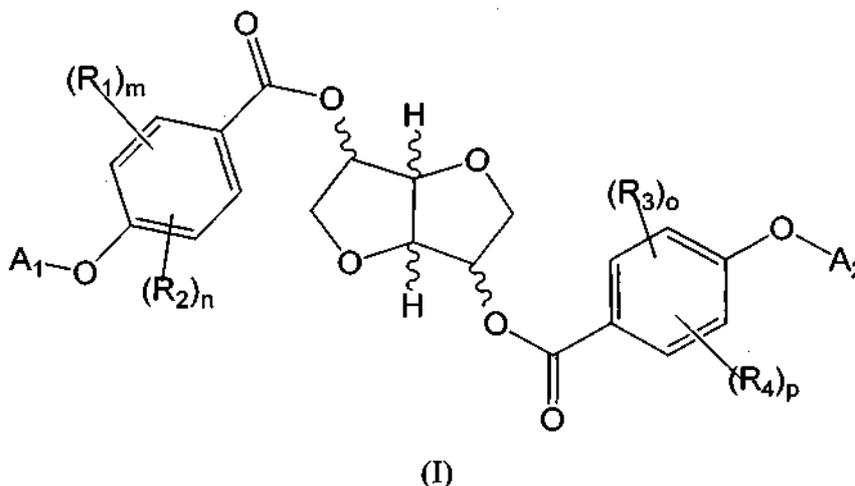
éster de 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenileno) de ácido benzoico;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 30 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato de 4-{{[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi}benzoil}oxi)-2-metoxifenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 35 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato de 4-{{[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi}benzoil}oxi)-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 40 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-{{[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoil}oxi)-2-metilfenilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis[4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato] de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxibenzoato de 4-{{[4-(acrililoiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoil}oxi)-2-metoxifenilo;
 bis(4-(4-(acrililoiloxi)butoxi)-benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno;
 45 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 50 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoil}oxi)-2-metoxifenilo;
 55 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metilbenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)-butoxi]-3-metilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)-butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 60 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3-metoxibenzoato} de 2-metoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxibenceno-1,4-diilo;
 bis {4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
 4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-({[4-(acrililoiloxi)butoxi]benzoil}oxi)-2-(propan-2-iloxi)fenilo;
 65 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;
 bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo;

bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo; y
bis{4-[4-(acrililoiloxi)butoxi]-3,5-dimetoxi-benzoato} de 2-(propan-2-iloxi)benceno-1,4-diilo.

- 5 Se ha de observar que los ejemplos precedentes se han provisto meramente con fines de explicación y no se deben interpretar en modo alguno como limitantes de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito por referencia a una realización a modo de ejemplo, se entiende que las palabras que se han usado en el presente documento son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Se pueden realizar cambios, dentro del ámbito de las reivindicaciones anexas, como se indica actualmente y como se enmienda, sin apartarse del alcance de la presente invención en sus aspectos. Aunque la presente invención se ha descrito en el
- 10 presente documento por referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, la presente invención no se ha de limitar a los detalles desvelados en el presente documento; en su lugar, la presente invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos funcionalmente equivalentes, tal como están dentro del alcance de las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un sustrato que tiene sobre el mismo una marca o capa que comprende una composición de precursor de cristal líquido quiral curada, en el que la composición de precursor de cristal líquido quiral es sin sal y comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de fórmula (I):



10 en la que:

R₁, R₂, R₃, y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
 A₁ y A₂ indican cada uno independientemente un grupo de fórmula -[(CH₂)_y-O]_z-C(O)-CH=CH₂;
 m, n, o, y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;
 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y
 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;

y en el que una resina modificadora con funcionalidades éter que comprenden al menos una unidad de fórmula (II):



en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4,

m es un número entero de 2 a 20, y

R¹ y R² son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁₋₄

25 está dispuesta entre el sustrato y la marca o capa y en contacto con la marca o capa en una o más áreas de la misma, cambiando la resina modificadora una posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sobre el sustrato en las una o más áreas.

2. El sustrato de la reivindicación 1, en el que los uno o más compuestos nemáticos A comprenden al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable.

3. El sustrato de la reivindicación 2, en el que el al menos un grupo polimerizable comprende un grupo de fórmula H₂C=CH-C(O)-.

35 4. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que y en la fórmula (I) es igual a 0.

5. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la fórmula (I) el número total de átomos de carbono en R₁, R₂, R₃, y R₄ no excede de 8.

40 6. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la fórmula (I) al menos dos de m, n, o, y p indican 0.

7. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la fórmula (I) R₁, R₂, R₃, y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₃ y alcoxi C₁-C₃.

45 8. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la fórmula (II) tanto R¹ como R² representan hidrógeno.

9. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la fórmula (II) n se selecciona entre 1, 2 y 3.

10. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9, en el que en la fórmula (II), n es 1 y tanto R¹ como R² representan hidrógeno.

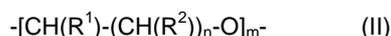
11. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la resina modificadora comprende una resina acuosa seca.

10 12. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la resina modificadora desplaza una posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sin sal en al menos 5 nm.

15 13. El sustrato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que al menos una parte de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada que se ha desplazado mediante la resina modificadora está en el intervalo visible.

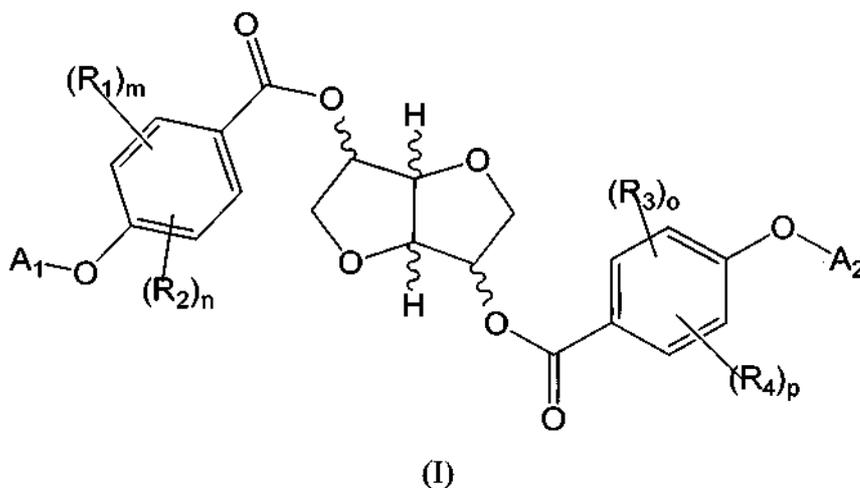
14. Un método para proporcionar una marca sobre un sustrato, en el que el método comprende:

20 a) aplicar sobre una superficie de un sustrato que porta una resina modificadora con funcionalidades éter y que comprende al menos una unidad de fórmula (II):



25 en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4, m es un número entero de 2 a 20, y

R¹ y R² son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁₋₄ en una o más áreas de la superficie del sustrato una composición de precursor de cristal líquido quiral curable sin sal que comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de fórmula (I):



en la que:

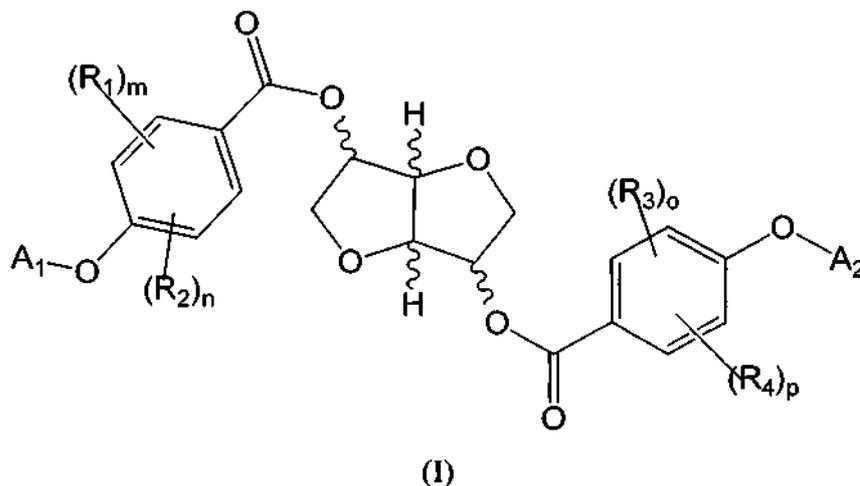
35 R₁, R₂, R₃, y R₄ indican cada uno independientemente alquilo C₁-C₆ y alcoxi C₁-C₆;
 A₁ y A₂ indican cada uno independientemente un grupo de fórmula $-(\text{CH}_2)_y-\text{O}]_z-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 m, n, o, y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;
 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y
 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;

40 de un modo tal que la composición cubra al menos una parte de las una o más áreas que portan la resina modificadora y también cubra al menos un área de la superficie que no porta la resina modificadora,
 b) calentar la composición aplicada para llevar la misma a un estado de cristal líquido quiral; y
 c) curar la composición en el estado de cristal líquido quiral;

45 y en el que la resina modificadora desplaza la posición de la banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sobre el sustrato en las una o más áreas en las que está presente.

15. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el sustrato es obtenible mediante el método de la reivindicación 14.

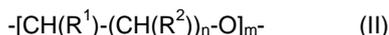
5 16. Un método para cambiar la posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por una composición de precursor de cristal líquido quiral curada, en el que la composición es sin sal y comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos dopantes quirales B que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral y son de fórmula (I):



10 en la que:

15 R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 indican cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 y alcoxi C_1-C_6 ;
 A_1 y A_2 indican cada uno independientemente un grupo de fórmula $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$;
 m , n , o , y p indican cada uno independientemente 0, 1, o 2;
 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, o 6; y
 z es igual a 0 si y es igual a 0 y es igual a 1 si y es igual a 1 a 6;

20 y en el que el método comprende poner en contacto la composición con una resina modificadora con funcionalidades éter y que comprende al menos una unidad de fórmula (II):



25 en la que n es 0 o un número entero de 1 a 4,
 m es un número entero de 2 a 20, y
 R^1 y R^2 son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C_{1-4} ,
y en el que la resina modificadora es capaz de cambiar una posición de una banda de reflexión selectiva exhibida por la composición de precursor de cristal líquido quiral curada sin sal.

30 17. El método de la reivindicación 16, en el que una posición de la banda de reflexión selectiva se desplaza por la resina modificadora en al menos 5 nm.

35 18. El método de la reivindicación 16 o la reivindicación 17, en el que la composición de precursor de cristal líquido quiral curada se adapta para formar parte de una marca sobre un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

FIG. 1

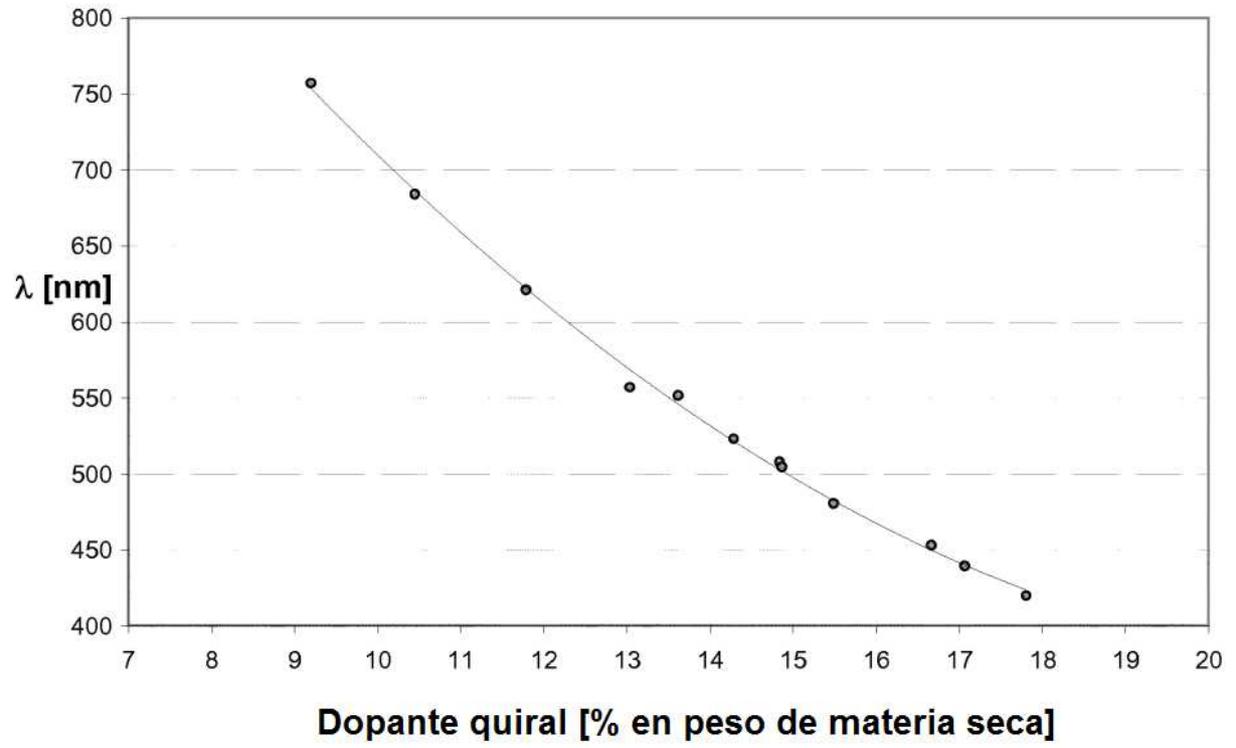


FIG. 2

