

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 439 046**

(51) Int. Cl.:

**B41M 5/28** (2006.01)  
**B41M 3/14** (2006.01)  
**B42D 15/00** (2006.01)  
**B42D 15/10** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10726011 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2509795**

---

(54) Título: **Marcaje de polímero de cristal líquido quiral**

(30) Prioridad:

**08.12.2009 US 267668 P**

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

**21.01.2014**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**TILLER, THOMAS;**  
**GREMAUD, FRÉDÉRIC y**  
**CALLEGARI, ANDREA**

(74) Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 439 046 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**

Marcaje de polímero de cristal líquido quiral

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un marcaje basado en polímeros de cristal líquido nemáticos quirales (también denominados colestéricos). La invención también se refiere a un método para la modificación de películas de cristal líquido nemático quiral, en las cuales se modifica local o selectivamente una capa de cristal líquido nemático quiral (una o más región(es) modificadas con ayuda de un agente de modificación).

**Discusión e información de antecedentes**

10 La imitación y la derivación de mercado de bienes producidos en masa se facilitan si los productos se manipulan en una base de lotes en lugar de en una base de objetos individuales. En tal caso, la imitación o los productos derivados se introducen fácilmente en la cadena de suministro. Los productores y comerciantes estarían en condiciones de distinguir sus productos originales de dichos productos imitados o derivados (importados paralelos o de contrabando) a nivel de la unidad individual que se comercializa.

15 En la actualidad, en un intento de evitar la imitación se usa ampliamente el marcaje; por ejemplo, se han propuesto en la técnica características "ópticamente variables" que exhiben color que depende del ángulo de visión, como medio de refrendo. Entre estos están los hologramas (Rudolf L. van Renesse, "Optical Document Security" 2<sup>a</sup> edición, 1998, capítulo 10) y los dispositivos de seguridad de película óptica fina.

20 Otro tipo de marcaje, en un intento para evitar la imitación, es un cristal líquido colestérico, que exhibe un color que depende del ángulo de visión. Cuando se ilumina con luz blanca la estructura del cristal líquido colestérico refleja la luz de un color predeterminado (intervalo de longitud de onda predeterminado) que es una función de los materiales empleados y generalmente varía con el ángulo de observación y la temperatura del dispositivo. El propio material de precursor es incoloro y el color observado (intervalo de longitud de onda predeterminada) se debe únicamente al efecto de reflejo físico en la estructura helicoidal colestérica adoptada a determinada temperatura concreta por parte del material de cristal líquido (J.L. Fergason, Molecular Crystals, Vol. 1, pp. 293-307 (1966). En particular, en los materiales de cristal líquido (polímeros de cristal líquido colestéricos (CLCPs)), la estructura helicoidal colestérica se "congela" en un estado predeterminado por medio de polimerización y de este modo se vuelve independiente de la temperatura.

25 Normalmente, la fase de cristal líquido nemático quiral está formada por moléculas mesogénicas nemáticas que comprenden un dopante quiral que produce fuerzas intermoleculares que favorecen la alineación entre moléculas con un ángulo ligero unas con respecto a otras. Su resultado es la formación de una estructura que se puede visualizar como una pila de capas muy finas de tipo nemático-2D con el director de cada capa girado con respecto a las que se encuentran por debajo y por encima. Una característica importante de la fase de cristal líquido nemático quiral es el paso *p* (véase la Figura 1). El paso *p* se define como la distancia (vertical) necesaria para que el director rote una vuelta completa de la hélice.

30 Una propiedad característica de la estructura helicoidal de la fase nemática quiral es su capacidad para reflejar selectivamente luz cuya longitud de onda cae dentro de un intervalo específico. Cuando el intervalo se solapa con una parte del espectro de luz visible, el observador percibe un reflejo coloreado. El centro del intervalo es aproximadamente igual al paso multiplicado por el índice de refracción medio del material. Un parámetro que tiene influencia sobre el paso es la temperatura, debido a la dependencia que tiene la misma del cambio gradual en la orientación del director entre capas sucesivas, que modifica la longitud de paso, dando como resultado una alteración de la longitud de onda de la luz reflejada como función de la temperatura. El ángulo con el cual el director cambia se puede hacer más grande, estrechando el paso, por medio del aumento de la temperatura de las moléculas, proporcionando a las mismas más energía térmica. Similarmente, la disminución de la temperatura de las moléculas aumenta la longitud de paso del cristal líquido nemático quiral. Otras definiciones de polímeros de cristal líquido y fases de cristal líquido se pueden encontrar en M. Barón. *PureAppl. Chem.* 2001, Vol. 73, N°. 5, pp. 845-895.

35 Con el fin de mejorar el nivel de seguridad de la película de polímero de cristal líquido quiral viene a la mente una primera idea que consiste en superponer un código en forma de un patrón, marca distintiva o código de barras sobre la película polimérica de cristal líquido. No obstante, existe siempre riesgo de que el imitador manipule indebidamente el código y lo aplique de forma manual sobre la película polimérica de cristal líquido.

40 Una segunda posibilidad para solucionar este problema consiste en insertar directamente el código en el interior de la película polimérica de cristal líquido. Por ejemplo, la patente de EE.UU. N°. 6.207.240, describe un efecto de revestimiento de un polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) con color de reflejo que depende del ángulo de visión, que además comprende pigmentos de tipo de absorción que exhiben un color de absorción específico. Se genera una marcaje, tal como un símbolo o un texto, en el revestimiento de CLCP por medio de irradiación láser. La radiación láser carboniza el material de CLCP en el área irradiada. Como resultado de ello, el color del sustrato sobre el cual se reviste el CLCP, o el color de los pigmentos de absorción incorporados al CLCP, se hace visible en

el área irradiada. No obstante, el método requiere láseres de alta potencia para carbonizar el material de forma que los marcas sean visibles.

Otra posibilidad se describe en el documento US 2006/0257633A1, que se aplica no solo a polímeros de cristal líquido sino a polímeros en general. El método consiste en aplicar una sustancia permeable a una región predeterminada sobre la superficie del sustrato polimérico y poner un fluido supercrítico en contacto con la superficie del sustrato polimérico al cual se ha aplicado la sustancia permeable, para provocar que la sustancia permeable se introduzca por permeabilidad en el interior del sustrato polimérico. El método posibilita modificar selectivamente (parcialmente) una parte de la superficie del polímero. No obstante, para los procesos industriales en los cuales se requiere una elevada velocidad de marcaje para un número grande de objetos, el método es complejo y caro de poner en práctica.

El documento WO-A1-2005/049703 describe un método para proporcionar sustratos con marcas de polímero de cristal líquido. El método comprende las etapas (i), (ii) y (v) descritas en la reivindicación 1, que son (i) aplicar una composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato, (ii) calentar la composición aplicada para transformarla en un primer estado de cristal líquido quiral y (v) curar y/o polimerizar la composición de precursor de cristal líquido quiral. No se hace mención alguna a la aplicación de ninguna segunda composición de precursor de cristal líquido quiral (diferente) sobre la parte superior del primer dopante quiral.

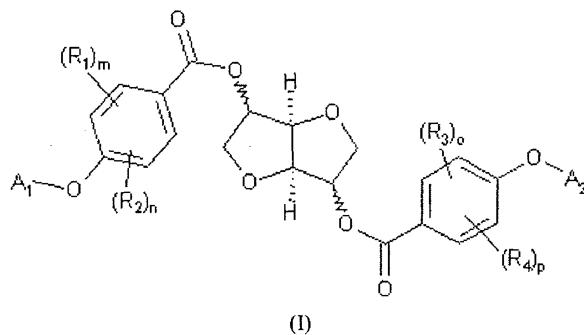
### Sumario de la invención

La presente invención proporciona un marcaje de polímero de cristal líquido. El marcaje se puede obtener por medio de un proceso que comprende, en el siguiente orden:

- 20 (i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre al menos una superficie de un sustrato (sólido);
- (ii) calentar la primera composición aplicada para transformarla en un primer estado de cristal líquido quiral;
- (iii) aplicar a una o más áreas (regiones) de la primera composición aplicada una segunda (al menos una) composición de precursor de cristal líquido quiral;
- 25 (iv) calentar al menos una o más áreas para transformarlas en un segundo estado de cristal líquido quiral; y
- (v) al menos una de curar y polimerizar las composiciones aplicadas primera y segunda.

En un aspecto, una o ambas (preferentemente ambas) de las composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda (y en particular, al menos la primera composición) puede comprender (i) uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más y en particular, al menos dos) compuestos A nemáticos diferentes y (ii) uno o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más) compuestos B dopantes quirales diferentes que son capaces de dar lugar al estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral tras calentamiento. Además, tanto el uno o más compuestos nemáticos A como el uno o más compuestos B dopantes quirales pueden comprender al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, todos de uno o más compuestos nemáticos A y todos de uno o más compuestos B dopantes quirales pueden comprender al menos un grupo polimerizable. Al menos un grupo polimerizable puede comprender, por ejemplo, un grupo que sea 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  $H_2C=CH-C(O)-$ .

En otro aspecto del marcaje de la presente invención, al menos (y preferentemente ambas) una de las composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda (y en particular, la primera composición) puede comprender al menos un compuesto B dopante quiral de fórmula (I):



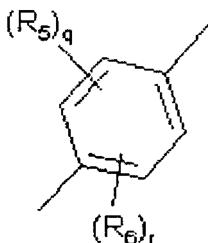
en la que

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

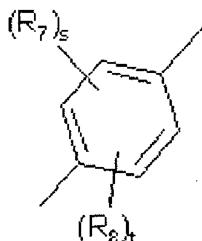
A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- (i) -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (ii) -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (iii) -C(O)-D<sub>2</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;

5 D<sub>1</sub> indica un grupo de fórmula



D<sub>2</sub> indica un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2;

10 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0 y z es igual a 1 si y es igual a un valor de 1 a 6.

En otro aspecto del marcaje de la presente invención, la primera composición de precursor de cristal líquido quiral y la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral pueden ser idénticas. Alternativamente, las 15 composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda pueden ser diferentes una de otra. Por ejemplo, la segunda composición de precursor de cristal líquido puede diferir de la primera composición de cristal líquido quiral al menos en que la segunda composición comprende al menos uno o más de los compuestos B dopantes quirales en una concentración que es diferente de una concentración del mismo compuesto dopante quiral de la primera composición y/o al menos en que la segunda composición comprende al menos un compuesto B dopante quiral que es diferente de cualquiera de uno o más compuestos B dopantes quirales que estén presentes en 20 la primera composición.

En otro aspecto adicional del presente marcaje, la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral puede además comprender al menos un pigmento y/o un colorante que absorbe en la región visible o invisible del espectro electromagnético y/o puede además comprender al menos un pigmento luminiscente y/o un colorante.

En otro aspecto del marcaje de la presente invención, la etapa (ii) del proceso puede comprender un calentamiento 25 de la composición aplicada a una temperatura desde aproximadamente 55 °C hasta aproximadamente 150 °C, por ejemplo, desde aproximadamente 55 °C hasta aproximadamente 100 °C, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 100 °C y/o la etapa (iv) del proceso puede comprender un calentamiento de al menos una de una o más áreas a una temperatura desde aproximadamente 55 °C hasta aproximadamente 150 °C, por ejemplo, desde 30 aproximadamente 55 °C hasta aproximadamente 100 °C, o desde aproximadamente 60 °C hasta aproximadamente 100 °C.

En otro aspecto adicional, la etapa (i) y/o la etapa (iii) del proceso pueden comprender una aplicación (por ejemplo, deposición) de la primera o segunda composiciones de precursor de cristal líquido quiral por medio de impresión continua con chorro de tinta y/o impresión con chorro de tinta con demanda de gota y/o revestimiento por pulverización y/o impresión por válvula-chorro.

35 En otro aspecto, inmediatamente después de la etapa (iii) del proceso se puede hacer pasar una corriente de aire sobre la superficie de una o más áreas, preferentemente (sustancialmente) paralelas a la misma.

En otro aspecto, el marcaje de la presente invención puede estar en forma de al menos una imagen, dibujo, logotipo, marca distintiva o patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

- 5 La presente invención también proporciona un sustrato que comprende (por ejemplo, transporta sobre su superficie) el marcaje de la presente invención como se ha explicado anteriormente, incluyendo sus diferentes aspectos.

En un aspecto del sustrato, el marcaje puede servir como al menos un elemento de seguridad, un elemento de refrendo, un elemento de identificación y un elemento de rastreo o trazado.

- 10 En otro aspecto, el sustrato puede ser, o puede comprender, al menos uno de un documento de identidad, una etiqueta, envase, billete de banco, documento de seguridad, pasaporte, sello, película de transferencia de tinta y película reflectante.

La presente invención también proporciona una tinta de seguridad que comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos B dopantes quirales que son capaces de dar lugar estado colestérico de la tinta de seguridad tras la aplicación de calor a los mismos.

- 15 En un aspecto, la tinta de seguridad puede comprender al menos un compuesto B dopante quiral de fórmula (I) como se ha explicado anteriormente.

La presente invención también proporciona un método para proporcionar un sustrato con un marcaje de polímero de cristal líquido. El método comprende, en el siguiente orden:

- 20 (i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral a un primer estado de cristal líquido quiral;

(ii) calentar la primera composición aplicada para transformarla en un primer estado de cristal líquido quiral;

(iii) aplicar a una o más áreas (regiones) de la primera composición aplicada (al menos a una) una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral;

- 25 (iv) calentar al menos una de una o más áreas para transformarla en un segundo estado de cristal líquido quiral; y

(v) al menos uno de curar y polimerizar las composiciones aplicadas primera y segunda.

La presente invención también proporciona un sustrato que comprende un marcaje (por ejemplo, sobre al menos una de sus superficies externas). El marcaje comprende una capa o película de un primer polímero de cristal líquido quiral que tiene una primera propiedad óptica. La capa o película comprende en al menos una de sus áreas (regiones) un segundo polímero de cristal líquido que tiene al menos una segunda propiedad óptica que es diferente de la primera propiedad óptica.

#### Breve descripción de los dibujos

- 35 La presente invención se describe de forma adicional en la descripción detallada que viene a continuación, en referencia a la pluralidad de dibujos a modo de ejemplos no limitantes de las realizaciones exemplares de la presente invención, y en los que:

- La Figura 1 es un dibujo esquemático que ilustra cristales líquidos nemáticos, esméticos y colestéricos;

- La Figura 2 es un gráfico que ilustra la reflectancia espectral de un primer polímero de cristal líquido quiral, un segundo polímero de cristal líquido quiral y de ambos polímeros juntos.

- 40 - La Figura 3 muestra fotografías de un marcaje de acuerdo con la presente invención visto desde dos ángulos diferentes.

#### Descripción detallada de la presente invención

- Los particulares mostrados en la presente memoria son a modo de ejemplo y con fines únicamente de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención y se presentan en el caso de proporcionar lo que se piensa es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. En este sentido, no se lleva a cabo ningún intento por mostrar los detalles estructurales de la presente invención con más detalle de lo necesario para la compresión fundamental de la presente invención, de manera que la memoria descriptiva tomada con los dibujos servirá de evidencia, para los expertos en la técnica, del modo en el que se pueden poner en práctica la realización de la presente invención.

- 50 El sustrato para su uso en la presente invención no está particularmente limitado y puede ser de varios tipos. El sustrato, por ejemplo, puede consistir (esencialmente) o puede comprender uno o más de un metal (por ejemplo, en

forma de un recipiente tal como una lata para albergar varios objetos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), fibras ópticas, un material textil, un revestimiento, y sus equivalentes, un material plástico, vidrio (por ejemplo, en forma de un recipiente tal como una botella para albergar varios objetos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), cartón, envase, papel, y un material polimérico. Se apunta que estos materiales de sustrato se proporcionan exclusivamente para ejemplificar fines, sin restringir el alcance de la invención. Preferentemente, el sustrato tiene una porosidad limitada (y puede, por ejemplo, ser sustancialmente no poroso).

De manera ventajosa, el sustrato puede además tener un fondo o una superficie negra u oscura sobre la cual se aplique la composición de precursor. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula con que en el caso de fondo negro u oscuro, dicho fondo absorbe en gran medida la luz transmitida por el material de cristal líquido colestérico, de modo que cualquier retrodispersión residual procedente del fondo no perturba la percepción del reflejo del propio material de cristal líquido colestérico a simple vista. Por el contrario, sobre un sustrato con un fondo o superficie blanca o clara el reflejo de color del material de cristal líquido colestérico es menos visible cuando se compara con un fondo negro u oscuro, debido a una retrodispersión intensa procedente del fondo. No obstante, incluso en el caso de un fondo blanco o claro, se puede identificar siempre un material de cristal líquido colestérico con ayuda de un filtro de polarización circular debido a que refleja selectivamente únicamente uno de los dos componentes posibles de la luz polarizada circular, de acuerdo con su estructura helicoidal quiral.

Ejemplos no limitantes de sustratos apropiados incluyen: cartón oscurecido con tinta de fotograbado negro (no barniz sobre-impreso); cartón oscurecido con tinta offset negra (no barniz sobre-impreso); cartón oscurecido con cualquier tinta negra y sobre-impreso con barniz de base acuosa; cartón oscurecido con cualquier tinta negra y sobre-impreso con barniz metálico; metal tratado con un revestimiento negro. En general, cualquier sustrato (preferentemente no poroso y preferentemente negro (que no tiene por qué ser liso y puede ser no uniforme) cuyo revestimiento no sea soluble, o que sea solo ligeramente soluble, en el(s) disolvente(s) usado(s) en la composición de precursor líquido quiral y en el agente de modificación, resulta un sustrato apropiado para los fines de la presente invención.

La primera composición de precursor de cristal líquido quiral que se usa para el marcaje de acuerdo con la presente invención y que se aplica (por ejemplo, se deposita) sobre al menos una parte de 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, un compuesto quiral) que son capaces de dar lugar a un estado colestérico de la composición. El paso del estado colestérico que se puede obtener depende de la proporción relativa de los compuestos nemáticos y colestéricos. Normalmente, la concentración (total) de uno o más compuestos colestéricos A en la composición de precursor de cristal quirral para su uso en la presente invención será de aproximadamente cinco a aproximadamente veinte veces la concentración (total) de uno o más de los compuestos colestéricos B. Generalmente, una composición de precursor con una concentración elevada de compuestos colestéricos no resulta deseable (aunque es posible en muchos casos) debido a que uno o más compuestos colestéricos tienden a cristalizar, haciendo de este modo imposible obtener el estado de cristal líquido deseado que tiene propiedades ópticas específicas.

Los compuestos nemáticos A que son apropiados para su uso en las composiciones de precursor de cristal líquido quirral primera y segunda empleadas de acuerdo con la presente invención se conocen en la técnica; cuando se usan solos (es decir, sin compuestos colestéricos) se disponen ellos mismos en un estado que se caracteriza por su bi-refringencia. Ejemplos no limitantes de compuestos nemáticos A que son apropiados para su uso en la presente invención se describen, por ejemplo, en el documento WO 93/22397, documento WO 95/22586, documento EP-B-0 847 432, la patente de EE.UU. Nº. 6.589.445, el documento US 2007/0224341 A1 y el documento JP 2009-300662 A.

Una clase preferida de compuestos nemáticos para su uso en la presente invención comprende uno o más (por ejemplo, 1 2 ó 3) grupos polimerizables, idénticos o diferentes unos de otros, por molécula. Ejemplos de grupos polimerizables incluyen grupos que son capaces de tomar parte en la polimerización por radicales libres y en particular, grupos que comprenden un enlace doble o triple carbono-carbono tal como, por ejemplo, un resto de acrilato, un resto de vinilo y un resto acetilénico. Los restos de acrilato son grupos polimerizables particularmente preferidos.

Los compuestos nemáticos para su uso en la presente invención además pueden comprender uno o más grupos (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6) aromáticos opcionalmente sustituidos, preferentemente grupo fenilo. Ejemplos de sustituyentes opcionales de los grupos aromáticos incluyen los que se explican en la presente memoria a modo de ejemplos de los grupos sustituyentes de los anillos fenilo de los compuestos dopantes quirales de fórmula (I), tal como, por ejemplo, grupos alquilo y grupos alcoxi.

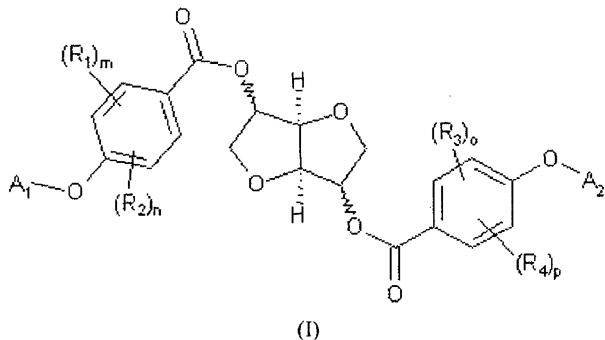
Ejemplos de grupos que pueden estar opcionalmente presentes para unir los grupos polimerizables y los grupos arilo (por ejemplo, fenilo) en los compuestos nemáticos A incluyen los ejemplificados en la presente memoria para los compuestos B dopantes quirales de fórmula (I) (que incluyen los de fórmula (IA) y fórmula (IB) explicados anteriormente). Por ejemplo, los compuestos nemáticos A pueden comprender uno o más grupos de fórmula (i) a (iii) que se han indicado anteriormente como A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> en la fórmula (I) (y en las fórmulas (IA) y (IB)), normalmente unidos a grupos fenilo opcionalmente sustituidos. Ejemplos no limitantes específicos de compuestos nemáticos que son apropiados para su uso en la presente invención se proporcionan a continuación en el Ejemplo.

Es preferible que uno o más de los compuestos A (y también uno o más de los compuestos B dopantes quirales) para su uso en la presente invención se encuentren sustancialmente libres de compuestos que no comprendan ningún grupo polimerizable (es decir, que comprendan preferentemente compuestos sin ningún grupo polimerizable simplemente como impurezas, si hubiera alguno). También es preferible que los compuestos nemáticos sean diferentes de los derivados de celulosa.

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

Como se ha explicado anteriormente, ejemplos apropiados de uno o más compuestos B dopantes quirales incluyen los de fórmula (I):

10



en la que:

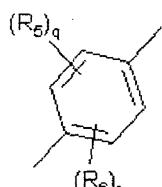
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula (i) a (iii):

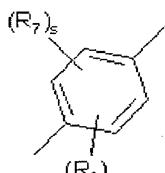
15

- (i) -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (ii) -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (iii) -C(O)-D<sub>2</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;

D<sub>1</sub> indica un grupo de fórmula



D<sub>2</sub> indica un grupo de fórmula



20

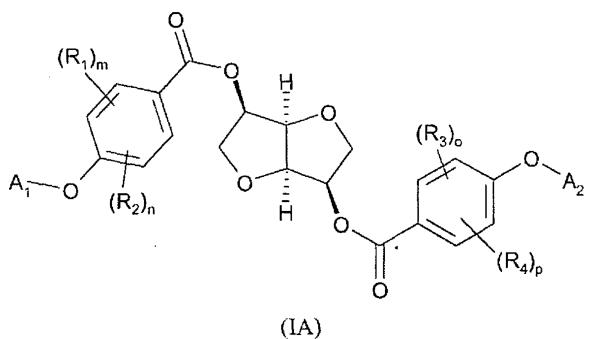
m, n, o, p, q, r, s y t indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2;

y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0 y z es igual a 1 si y es igual a un valor de 1 a 6.

25

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



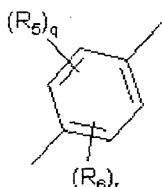
en la que

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

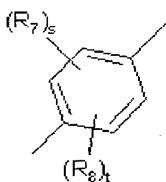
$A_1$  y  $A_2$  indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula (i) a (iii):

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

$D_1$  indica un grupo de fórmula



- 10      $D_2$  indica un grupo de fórmula



$m, n, o, p, q, r, s$  y  $t$  indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2;

y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

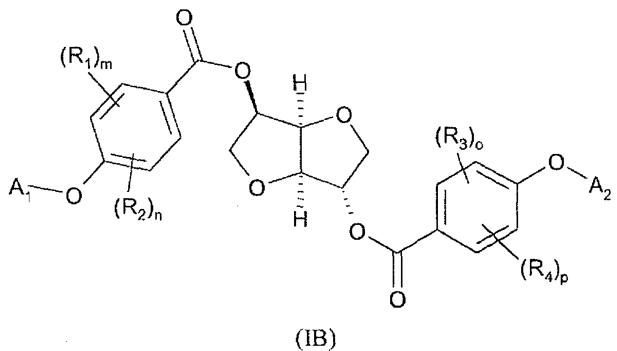
$z$  es igual a 0 si y es igual a 0 y  $z$  es igual a 1 si y es igual a un valor de 1 a 6.

- 15    En una realización de los compuestos de fórmula (IA) (y de los compuestos de fórmula (I)),  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En una realización alternativa,  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  de la fórmula (IA) (y en la fórmula (I)) indican cada uno de forma independiente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

- 20    En otra realización de los compuestos de fórmula (I) y de fórmula (IA),  $A_1$  y  $A_2$  indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ;  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y  $m, n, o,$  y  $p$  indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2. En otra realización,  $A_1$  y  $A_2$  de la fórmula (I) y de la fórmula (IA) indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula  $-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ;  $R_1, R_2, R_3$  y  $R_4$  indican cada uno de forma independiente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y  $m, n, o$  y  $p$  indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2.

- 25    En otra realización de los compuestos de fórmula (IA) (y de fórmula (I)),  $A_1$  y  $A_2$  indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$  y/o de fórmula  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ; y  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En una realización alternativa,  $A_1$  y  $A_2$  de la fórmula (IA) (y de la fórmula (I)) indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula  $-C(O)-D_1-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$  y/o un grupo de fórmula  $-C(O)-D_2-O-[(CH_2)_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ; y  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

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

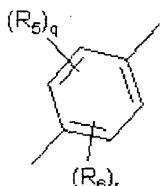


en la que

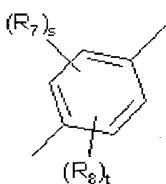
- 5 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- (i) -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (ii) -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (iii) -C(O)-D<sub>2</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;

- 10 D<sub>1</sub> indica un grupo de fórmula



D<sub>2</sub> indica un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2;

- 15 y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

z es igual a 0 si y es igual a 0 y z es igual a 1 si y es igual a un valor de 1 a 6.

En una realización de los compuestos de fórmula (IB), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En una realización alternativa, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> de la fórmula (IB) indican cada uno de forma independiente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

- 20 En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y m, n, o, y p indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2. En otra realización, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de la fórmula (IB) indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> indican cada uno de forma independiente alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y m, n, o y p indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2.
- 25 En otra realización de los compuestos de fórmula (IB), A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub> y/o de fórmula -C(O)-D<sub>2</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>; y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En una realización alternativa, A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> de la fórmula (IB) indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub> y/o

un grupo de fórmula  $-C(O)-D_2-O-[CH_2]_y-O]_z-C(O)-CH=CH_2$ ; y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  indican cada uno de forma independiente alcoxi  $C_1-C_6$ .

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

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

Ejemplos de grupos alcoxi que comprenden 3 ó 4 átomos de carbono incluyen isopropoxi, buti-1-oxi, but-2-oxi y terc-butoxi. Ejemplos de grupos alquilo que comprende 6 ó 7 átomos de carbono incluyen hex-1-oxi, hex-2-oxi, hex-3-oxi, 10 2-metilpent-1-oxi, 2-metilpent-3-oxi, 2-metilpent-4-oxi, 4-metilpent-oxi, 3-metilpent-1-oxi, 3-metilpent-2-oxi, 3-metilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-1-oxi, 2,2-dimetilpent-3-oxi, 2,2-dimetilpent-4-oxi, 4,4-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-1-oxi, 2,3-dimetilpent-2-oxi, 2,3-dimetilpent-3-oxi, 2,3-dimetilpent-4-oxi y 3,4-dimetilpent-1-oxi.

No se proporcionan ejemplos específicos no limitantes de compuestos B dopantes quirales de fórmula (I) para su uso en la presente invención en el Ejemplo siguiente.

15 Normalmente, uno más compuestos B dopantes quirales están presentes en una concentración total de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 25 %, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso, basado en el peso total de la composición. Con frecuencia, se obtienen los mejores resultados, con concentraciones de 3 % a 10 % en peso, por ejemplo, de 5 % a 8 % en peso, basado en el peso total de la composición de precursor. Con frecuencia, uno o 20 más compuestos nemáticos A están presentes en una concentración de aproximadamente 30 % a aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de precursor.

En el marcate de acuerdo con la presente invención la aplicación de la primera composición de precursor (y preferentemente también la segunda composición de precursor) se lleva a cabo con una técnica de impresión, y en particular, una técnica de impresión seleccionada entre al menos una de impresión continua por chorro de tinta, impresión por chorro de tinta bajo demanda de gota y revestimiento por pulverización. Por supuesto, también se pueden usar otras técnicas de impresión conocidas por parte de los expertos en la técnica de impresión. En una realización preferida, se emplea impresión por chorro de tinta. Las impresoras industriales de chorro de tinta, comúnmente usadas para numerar, codificar y marcar aplicaciones y líneas de acondicionamiento y prensas de impresión son particularmente apropiadas. Las impresoras preferidas de chorro de tinta incluyen impresoras de chorro de tinta continuo con boquilla individual (también se denominan impresoras desviadas de trama o de multinivel) e impresoras de chorro de tinta de demanda de gota, en particular impresoras de chorro-válvula. Normalmente, el espesor de la composición de precursor aplicada (y en particular, la primera composición de precursor) es de aproximadamente 3 a aproximadamente 20  $\mu m$ , por ejemplo, de aproximadamente 5 a 30 aproximadamente 15  $\mu m$ .

35 En particular si se tiene que aplicar la composición de precursor por medio de las técnicas explicadas anteriormente, por ejemplo, por medio de impresión de chorro de tinta, normalmente la composición comprende un disolvente para ajustar su viscosidad a un valor que sea apropiado para la técnica de aplicación empleada (impresión). Los valores típicos de viscosidad para las tintas de impresión por chorro de tinta están dentro del intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 MPa·s a 25 °C. Se conocen disolventes apropiados por parte de los expertos en la técnica. 40 Sus ejemplos no limitantes incluyen disolventes orgánicos apróticos y ligeramente polares de baja viscosidad, tales como, por ejemplo, etilmelil cetona (MEK), acetona, acetato de etilo, 3-etoxypropionato de etilo, tolueno y mezclas de dos o más de ellos.

Además, en particular si se tiene que aplicar la composición de precursor por medio de impresión de chorro de tinta continua, normalmente la composición de precursor para su uso en la presente invención también comprende al menos un agente de conductividad (por ejemplo, una sal). El agente de conductividad tiene solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de agentes de conductividad apropiados incluyen sales tales como, por ejemplo, sales de tetraalquil amonio (por ejemplo, nitrato de tetrabutil amonio, perclorato de tetrabutil amonio y hexafluorofosfato de tetrabutil amonio), tiocianatos de metales alcalinos y tiocianato de potasio y percloratos de metal alcalino tales como perclorato de litio. El agente de conductividad está presente en una concentración que es suficiente para proporcionar la conductividad que se precise o deseé. Por supuesto, se pueden usar mezclas de dos o más agentes de conductividad diferentes (sales).

55 Si la composición de precursor de cristal líquido quiral para su uso en la presente invención se tiene que curar/polimerizar por medio de radiación UV, la composición también comprende al menos un fotoiniciador que muestre solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de muchos fotoiniciadores apropiados incluyen  $\alpha$ -hidroxicetonas tales como 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y una mezcla (por ejemplo, aproximadamente 1:1) de 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona y uno o más de benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-feni-1-propanona y 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona; fenilglicoxitatos tales como metilbenzoilformato y una mezcla de éster 2-[2-oxo-2-fenil-acetoxi-ethoxi]etílico de ácido oxi-fenil-acético y éster -2-[2-hidroxi-ethoxi]etílico de ácido oxi-fenil-

acético; bencildimeticetales tales como alfa, alfa-dimetoxi-alfa-fenilacetofenona;  $\alpha$ -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 dimetil (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina; fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoilo) suministrado por Ciba; y también derivados de tioxanton tales como SpeedcureITX (CAS 142770-42-1), SpeedcureDETX (CAS 82799-44-8), SpeedcureCPTX (CAS 5495-84-1-2 ó CAS 83846-86-0) suministrado por Lambson.

Si se tiene que curar la composición de precursor por medio de un método que es diferente de la 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. puede prescindirse, por supuesto, del uso de fotoiniciador.

Las composiciones de precursor de cristal líquido quiral para su uso en la presente invención también pueden comprender una variedad de otros componentes opcionales que son apropiados y/o deseables para lograr una propiedad deseada particular de la composición y en general, pueden comprender cualesquier componentes/sustancias que no afecten negativamente a una propiedad requerida de la composición de precursor en una medida significativa. Ejemplos no limitantes de dichos componentes opcionales son resinas, compuestos de silano, sensibilizadores para los fotoiniciadores (si se encuentran presentes), etc. Por ejemplo, la composición puede comprender uno o más compuestos de silano que muestran solubilidad no despreciable en la composición. Ejemplos no limitantes de compuestos de silano apropiados incluyen silanos opcionalmente polimerizables tales como los de fórmula  $R_1R_2R_3-Si-R_4$  en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan de forma independiente alcoxi y alcoxialcoxi que tiene un total de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono y  $R_4$  representa vinilo, alilo, alquilo(C<sub>1-10</sub>), (met)acriloxialquilo (C<sub>1-6</sub>) y glicidoxialquilo (C<sub>1-6</sub>), tales como, por ejemplo, viniltrioxisilano, viniltrimetoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, 3-meacriloxipropil-trimetoxisilano, octiltri-etoxisilano y 3-glicidoxipropiltroxisilano de la familia de Dynasylan® suministrado por Evonik.

La concentración de uno o más de los compuestos de silano, si están presentes, en una composición de precursor normalmente será de aproximadamente 0,5 % a aproximadamente 5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Tras la aplicación (por ejemplo, deposición) de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral de acuerdo con la invención sobre el sustrato, se transforma la composición de precursor en un estado de cristal líquido quiral que tiene propiedades ópticas específicas. Para ello, se calienta la primera composición de precursor de cristal líquido quiral, se evapora el disolvente presente en la composición, si estuviera presente, y se favorece el estado de primer cristal líquido quiral. La temperatura usada para evaporar el disolvente y para favorecer la formación del primer estado del cristal depende de los componentes de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral y variará en muchos casos de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C. Ejemplos de fuentes de calentamiento apropiadas incluyen medios de calentamiento convencionales y en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara IR. En muchos casos un tiempo de calentamiento 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 será suficiente.

La expresión "propiedades ópticas específicas" debe entenderse como estado de cristal líquido, con un paso específico que refleja un intervalo específico de longitud de onda. Una ventaja de la composición de precursor que contiene un dopante quiral de acuerdo con la fórmula (I) y fórmulas relacionadas es la capacidad para generar un estado de cristal líquido estable justo después del calentamiento (y evaporación del disolvente). Por el contrario, los estados de cristal líquido que se obtienen tras el calentamiento y la evaporación del disolvente con las composiciones de precursor de la técnica anterior (véase, por ejemplo, los documentos EP 1 299 375, EP 1 669 431 y EP 1 339 812), con frecuencia puede interrumpirse fácilmente por cambios de temperatura menores. Por tanto, para mantener la estabilidad del estado de cristal líquido, es necesario en último caso congelar o fijar el estado de cristal líquido por medio de al menos un curado parcial o proceso de polimerización. Como se ha comentado anteriormente, cuando se congela el estado de cristal líquido o se fija, la creación de un código o un marcaje dentro del marcaje se hace más difícil. Por el contrario, en el proceso de ejecución de un marcaje de acuerdo con la presente invención no se lleva a cabo el curado/polimerización de los componentes de las composiciones de precursor antes de la etapa (v). En otras palabras, se lleva a cabo un proceso de curado/polimerización únicamente después de haber conseguido los estados primero y segundo de cristal líquido quiral.

Tras la aplicación de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral y la formación del primer estado de cristal líquido quiral (que puede estar en forma de, por ejemplo, una capa, un patrón o película) se aplica una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral (al menos una) sobre una o más regiones de la primera composición aplicada en el primer estado de cristal líquido quiral. Se puede aplicar la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral cuando la primera composición de cristal líquido quiral se encuentra todavía en estado caliente (por ejemplo, inmediatamente después de completar la operación de calentamiento) o se puede aplicar después de que la primera composición de precursor de cristal líquido quiral se haya enfriado, al menos en cierto modo (por ejemplo, se encuentre a sustancialmente temperatura ambiente). Si se desea, se puede acelerar el enfriamiento de la primera composición de precursor por medios conocidos por el experto en la técnica, tales como,

por ejemplo, por medio de soplado de aire ambiente sobre la composición previamente calentada. La aplicación de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral sobre la primera composición de precursor en estado enfriado puede mejorar la resolución del marcaje. Por otra parte, la aplicación de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral inmediatamente después de completar la operación de calentamiento puede resultar deseable si se lleva a cabo todo el proceso de marcaje de la manera más simple y rápida posible.

La segunda composición de precursor de cristal líquido quiral que se aplica sobre una o más áreas de la composición de precursor líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral puede ser igual o diferente de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral. Además, todo lo que se ha explicado con respecto a la primera composición de precursor líquido quiral (por ejemplo, componentes, métodos de aplicación, etc.) aplica igualmente y sin excepción también a la segunda composición de precursor líquido quiral. Por ejemplo, como en el caso de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral, normalmente uno o más de los compuestos B dopantes quirales están presentes en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral en una concentración total de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 25 %, o de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso, basado en el peso total de la segunda composición. De igual forma, con frecuencia uno o más compuestos nemáticos A están presentes en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral en una concentración de aproximadamente 30 % a aproximadamente 50 % en peso, basado en el peso total de la segunda composición de precursor.

Si la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral es diferente de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral, una o más diferencias se pueden referir a, por ejemplo, uno o más de los compuestos A y B que están presentes en estas composiciones y/o a las concentraciones de uno o más de estos compuestos. Por ejemplo, la única diferencia entre estas composiciones puede ser que uno o más (o todas) de los compuestos B dopantes quirales están presentes en la segunda composición en una concentración/concentraciones que es/son diferentes de la correspondiente/correspondientes concentración/concentraciones de la primera composición. Además, una o la única diferencia entre las composiciones primera y segunda puede ser que uno o más de los compuestos B dopantes quirales de la primera composición son de la fórmula (I) anterior y/o fórmulas relacionadas y al menos uno o más de los compuestos B dopantes quirales de la segunda composición es diferente de la fórmula (I) y/o fórmulas relacionadas. Por ejemplo, al menos uno de uno o más compuestos B dopantes quirales de la segunda composición puede ser un derivado de isosorbida o isomanaida como se describe en, por ejemplo, el documento EP-B-0 847 432, GB-A-2 330 139 y la patente de EE.UU. Nº. 6.589.445.

Tras la aplicación (por ejemplo, deposición) de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral a una o más áreas de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral en el primer estado de cristal líquido quiral que tiene las primeras propiedades ópticas específicas, se transforma la segunda composición de precursor en un segundo estado de cristal líquido quiral que tiene segundas propiedades ópticas específicas. A tal fin, se calienta al menos una parte de una o más áreas sobre las cuales se ha aplicado la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, se evapora el disolvente presente en la composición, si estuviera presente, y se favorece el segundo estado deseado de cristal líquido quiral. La temperatura usada para evaporar el disolvente y para favorecer la formación del segundo estado de cristal líquido depende de los componentes de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral y variará en muchos casos de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C, por ejemplo, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 100 °C, preferentemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C. Ejemplos de fuentes de calentamiento apropiadas incluyen medios de calentamiento convencionales y en particular, fuentes de radiación tales como, por ejemplo, una lámpara IR.

Se aprecia que el marcaje de acuerdo con la presente invención no es idéntico o comparable a una superposición simple de dos capas de cristal líquido nemático quiral. Esto constituye una diferencia significativa y una gran ventaja con respecto a la técnica existente anterior. En particular, cuando se deposita la primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato y se transforma en un primer estado de cristal líquido quiral, este estado se caracteriza por un paso p1. De igual forma, cuando se deposita una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral sobre una o más áreas de la primera composición aplicada y se transforma en un segundo estado de cristal líquido quiral se caracteriza por un paso p2 (que puede ser igual o diferente de p1). A este respecto, se establece que el producto que se obtiene tras la etapa (iv) y el curado/polimerización posterior en la etapa (v) del proceso de la invención no es una superposición de un primer estado de cristal líquido quiral que tiene un paso p1 y un segundo estado de cristal líquido quiral que tiene un paso p2. En lugar de ello, un área que porta la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral, una vez que se transforma en el segundo estado de cristal líquido quiral, tiene un paso p2' que es diferente de p1 y p2 pero que en cierto modo depende de la naturaleza de p1. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula que el primer estado de cristal líquido quiral tiene un impacto sobre la formación del segundo estado de cristal líquido quiral. La inducción del primer estado de cristal líquido quiral sobre la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral acelera y favorece un segundo estado de cristal líquido quiral que es diferente del estado de cristal líquido quiral que se esperaría basado únicamente en la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral sola. Esto constituye una diferencia significativa y una gran ventaja con respecto a la técnica anterior existente que describe la simple superposición de dos capas diferentes de dos estados de cristal líquido quiral en forma de marcaje o codificación.

El marcaje de acuerdo con la presente invención se controla por medio de la primera composición de precursor de

5 cristal líquido quiral que únicamente se conoce por parte del productor del marcaje. A partir de las diferentes primeras composiciones de precursor de cristal líquido quiral se pueden generar marcas y codificaciones específicos y se pueden almacenar en una base de datos específica que contiene todos los marcas y codificaciones producidas. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se especula que la segunda composición de precursor inicia una reorganización muy local y controlada del primer estado de cristal líquido quiral. De forma adicional, se debe apreciar que el método de la presente invención es rápido y fácil de poner en práctica a nivel industrial, y no requiere medios complejos.

10 El área de la primera composición de precursor aplicada sobre la cual se aplica la segunda composición de precursor normalmente es de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 99 % del área total de la primera composición de precursor aplicada. Con frecuencia, el área será de al menos aproximadamente 1 %, por ejemplo, al menos aproximadamente 5 % o al menos aproximadamente 10 % y no más que aproximadamente 99 %, por ejemplo, no más que aproximadamente 95 % o no más que aproximadamente 90 % del área total de la primera composición de precursor aplicada.

15 15 El marcaje de acuerdo con la presente invención puede estar en forma de una imagen, un dibujo, un logotipo, una marca distintiva y/o un patrón que representa un código (1D, 2D, 3D) tal como, por ejemplo, un código de barras unidimensional, un código de barras unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y/o una matriz de datos. Un ejemplo del marcaje correspondiente viene representado por medio de la Figura 2.

20 20 Por supuesto, es posible usar más de una segunda composición de precursor (por ejemplo, dos, tres o más composiciones de precursor diferentes) y aplicarlas de manera simultánea y/o sucesiva sobre la primera composición de precursor (por ejemplo, en regiones diferentes de la primera composición de precursor aplicada). También es posible, por ejemplo, aplicar una segunda composición de precursor y posteriormente aplicar una segunda composición de precursor en al menos una parte de la(s) región(es) en la(s) que se ha aplicado inicialmente la segunda composición de precursor aplicada (y, opcionalmente, también en una o más regiones en las 25 que no se ha aplicado inicialmente la segunda composición de precursor aplicada).

30 30 Con el fin de reforzar la seguridad del marcaje de acuerdo con la presente invención, la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral puede además comprender uno o más pigmentos y/o colorantes que absorben en la región de visible o invisible del espectro electromagnético, y/o puede además comprender uno o más pigmentos y/o colorantes que son luminiscentes. Ejemplos no limitantes de pigmentos apropiados y/o colorantes que absorben en la región de visible o invisible del espectro electromagnético incluyen derivados de ftalocianina. Ejemplos no limitantes de pigmentos luminiscentes apropiados y/o colorantes incluyen derivados de lantánidos. La presencia del(de los) pigmento (s) y/o colorante(s) mejora y refuerza la seguridad del marcaje frente a la falsificación. Por supuesto, además de los componentes comentados anteriormente la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral para su uso en la presente invención puede comprender cualesquier otros componentes/sustancias 35 que no afecten negativamente a las propiedades requeridas de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral con un alcance significativo.

40 En el marcaje de acuerdo con la presente invención la deposición de la segunda composición de precursor se lleva a cabo sobre una o más regiones de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral en el primer estado de cristal líquido preferentemente con una técnica de impresión y en particular, una técnica seleccionada entre impresión por chorro de tinta continua, impresión por chorro de tinta bajo demanda de gota, impresión por válvula-chorro y revestimiento por pulverización. La ventaja, en particular en comparación con la técnica anterior que usa láseres o agentes de extracción sobre cristales líquidos polimerizados o parcialmente polimerizados es la velocidad y facilidad de la formación del marcaje, que se genera en casi tiempo real. Otra ventaja de usar las técnicas de impresión anteriores es la precisión y la estabilidad del marcaje creado dentro del estado de cristal líquido quiral. 45 Otra ventaja de usar esta técnica de impresión son las posibilidades claramente ilimitadas del marcaje que se puede crear y variar casi en tiempo real. En una realización preferida se usan técnica de chorro de tinta para aplicar la segunda composición de precursor. Las impresoras industriales de chorro de tinta, comúnmente usadas para numerar, codificar y marcar aplicaciones en líneas de acondicionamiento y prensas de impresión, son particularmente apropiadas. Las impresoras de chorro de tinta apropiadas son impresoras de chorro de tinta continuas con boquilla individual (también denominadas impresoras en trama o derivadas de multinivel) e impresoras de chorro de tinta con demanda de gota, en particular impresoras de válvula-chorro.

50

55 Con el fin de mejorar la resolución del marcaje aplicado, con frecuencia resulta ventajoso si se hace pasar, inmediatamente después de la aplicación de la segunda composición de precursor a una o más regiones de la primera composición de precursor aplicada, una corriente de aire sobre la superficie de la primera composición de precursor, preferentemente (sustancialmente) paralelo a la misma. Se puede generar la corriente de aire por cualquier medio, por ejemplo, con un secador de aire (industrial). Preferentemente, la corriente de aire no será intensa y/o de alta velocidad. La temperatura del aire normalmente será temperatura ambiente (por ejemplo, aproximadamente 20 °C) pero también puede ser bastante inferior o superior, por ejemplo, hasta aproximadamente 60 °C, hasta aproximadamente 40 °C, o hasta aproximadamente 30 °C. Se pretende que la frase "inmediatamente tras la aplicación de la segunda composición de precursor" signifique sin retardo, por ejemplo, dentro de un período de no más que aproximadamente 10 segundos, por ejemplo, no más que aproximadamente 5 segundos, no más 60

que aproximadamente 3 segundos, no más que aproximadamente 2 segundos, o no más que aproximadamente 1 segundo tras completar la aplicación de la segunda composición de precursor.

Finalmente, se obtiene el marcaje de acuerdo con la presente invención por medio de curado y/o polimerización de la composición en el primer estado de cristal líquido quiral que se ha modificado localmente (en una o más región(es)) por medio de la aplicación de la segunda composición de precursor en el segundo estado de cristal líquido quiral. Preferentemente, la fijación o endurecimiento se llevan a cabo por medio de radiación con luz-UV, que induce la polimerización de los grupos polimerizables presentes en la composición de precursor. Al contrario que en la técnica anterior explicada anteriormente, el marcaje de acuerdo con la invención es fácil de poner en práctica a nivel industrial, y fiable.

10 La Figura 2 demuestra claramente que la reflectancia espectral del producto curado en la región(es) en la que se ha aplicado la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral no es la suma de las dos reflectancias espectrales de las dos composiciones de precursor de cristal líquido quiral tomadas de forma independiente, incluso cuando la primera y la segunda composición son idénticas.

15 Otra ventaja del marcaje de acuerdo con la presente invención es que las variaciones aleatorias naturales inherentemente presentes en el proceso de impresión de acuerdo con la invención se pueden usar como identificador único ("huella dactilar") que es prácticamente imposible de reproducir. En este sentido, debe apreciarse que incluso sin la aplicación de la segunda composición de precursor, la primera composición de precursor curada y/o polimerizada en estado de cristal líquido quiral es un marcaje. En otras palabras, la segunda composición de precursor sirve para generar un "marcaje dentro/sobre un marcaje".

20 Se puede incorporar el marcaje de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, en un marco de seguridad, una característica de autenticidad, una característica de identificación o una característica de rastreo o trazado. Un ejemplo de característica de seguridad es una característica manifiesta con un efecto 3D.

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

### Ejemplos

25 Se prepara un marcaje de acuerdo con la presente invención como se muestra a continuación:

(1) Preparación de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral

Se preparó una composición (1) de precursor de cristal líquido quiral como se muestra a continuación:

30 Se pesaron un compuesto B dopante quiral de fórmula (I) mostrado anteriormente, es decir, bis(4-(4-(acriloxi)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxi-benzoato) de (3R, 3aR, 6R, 6aR)-hexafluoro[3,2-b]furan-3,6-diilo (7,5 g), un compuesto nemático A1, es decir, ácido benzoico, 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenilen)éster (22,0 g), un compuesto nemático A2, es decir, bis(4-(4-acriloiloxi)butoxi)-benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno (14,0 g) y acetona (49,9 g), en el interior de un matraz con rosca que posteriormente se calentó en un horno hasta obtener una disolución de color marronáceo. Posteriormente, se añadieron a la mezcla perclorato de tetrabutilamonio (0,6 g), perclorato de litio (0,3 g), 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, 1,3 g), 2,4-dietyl-tioxanten-9-ona (0,7 g) y viniltrietoxisilano (3,7 g). Posteriormente, se agitó la mezcla final hasta que se logró completar la disolución para dar como resultado una composición (1) de precursor de cristal líquido quiral

35 Se preparó una composición (2) de precursor de cristal líquido quiral como se muestra a continuación:

40 Se pesaron un compuesto B dopante quiral de fórmula (I) mostrado anteriormente, es decir, 4-(4-(acriloxi)benzoiloxi)-3-metoxibenzoato de (3R, 3aR, 6R, 6aR)-6-(4-(4-acriloxy)-3-metoxibenzoiloxi)-3-metoxibenzoiloxi)hexahidrofuro[3,2,-b]furan-3-il (9,0 g), un compuesto nemático A1, es decir, ácido benzoico, 4-[[[4-[(1-oxo-2-propen-1-il-il)oxi]butoxi]carbonil]oxi]-1,1'-(2-metil-1,4-fenilen)éster (16,0 g), un compuesto nemático A2, es decir, bis(4-(4-acriloiloxi)butoxi)-benzoato) de 2-metil-1,4-fenileno (20,0 g) y etilmelilacetona (48,9 g), en el interior de un matraz con rosca que posteriormente se calentó en un horno hasta obtener una disolución de color marronáceo. Posteriormente, se añadieron a la mezcla perclorato de tetrabutilamonio (0,5 g), perclorato de litio (0,6 g), 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure 907® de Ciba, 1,2 g), 2-isopropil-tioxanten-9-ona (0,7 g) y viniltrietoxisilano (4,0 g). Posteriormente, se agitó la mezcla final hasta que se logró completar la disolución para dar como resultado una composición (2) de precursor de cristal líquido quiral

45 (2) Deposición de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato

50 Posteriormente, se usó la composición (1) ó (2) de precursor de cristal líquido quiral para imprimir un patrón corriente por medio de impresión por chorro de tinta sobre un sustrato de papel con un fondo oscuro.

(3) Transformación de la primera composición de precursor en el primer estado de cristal líquido quiral.

Se desarrolló el estado de cristal líquido quiral a partir del patrón corriente por medio de exposición a una lámpara IR

durante aproximadamente 1 a 5 segundos (dependiendo del sustrato).

(4) Aplicación de la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral a una o más regiones de la primera composición depositada

5 Posteriormente se imprimió un código o diseño sobre la parte superior de la composición de precursor depositada en el primer estado de cristal líquido quiral con una impresora de chorro de tinta continua. En aproximadamente 1 segundo tras completar el proceso de impresión se hizo pasar una corriente de flujo de aire paralela a la superficie impresa. La tinta de chorro de tinta fue idéntica a la composición de precursor de la etapa (1) (es decir, idéntica a la composición (1) de precursor de cristal líquido o idéntica a la composición (2) de precursor de cristal líquido quiral.

10 (5) Transformación de la segunda composición de precursor quiral en el segundo estado de cristal líquido quiral que tiene diferentes propiedades ópticas con respecto al primero

Se desarrolló el segundo estado de cristal líquido quiral en las regiones con el código o el diseño impreso sobre las mismas por medio de exposición del producto resultante incluyendo el marcaje a una lámpara de IR durante aproximadamente 1 a 5 segundos (dependiendo del sustrato). Esto dio como resultado, a nivel local, un nuevo estado anisotrópico diferente del primero.

15 (6) Curado o polimerización del producto resultante

Posteriormente, se curó el producto resultante con el marcaje impreso sobre el mismo por medio de un secador de UV con una lámpara de baja presión de mercurio que tenía una irradiancia UV de 10 mW/cm<sup>2</sup>.

La Figura 3 muestra un ejemplo de un producto con un marcaje obtenido por medio del procedimiento anterior.

20 Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes otros componentes, en el procedimiento descrito anteriormente en lugar del compuesto B dopante quiral de fórmula (I):

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

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

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

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

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

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

2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi]-benzoi]oxi}-3-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

2,5-bis-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

30 2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-2-metilbezoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

35 2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)benzoi]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

40 2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)-2-metoxi-5-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)-2-metoxilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

45 2-O-(4-{[4-(acriloiloxi)-2-metoxilbenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-5-O-{4-{[4-acriloiloxi)-3-metoxibenzoil]oxi}-2-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;

- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-metoxibenzoil]oxy}-benzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-metoxibenzoil]oxy}benzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)benzoil]oxy}-3-metoxibenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-metoxibenzoil]oxy}-2,5-dimethylbenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-metoxibenzoil]oxy}-3-methylbenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-metoxibenzoil]oxy}-2-methylbenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-metoxibenzoil]oxy}-3-methylbenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-metoxi5-methylbenzoil]oxy}-2-methylbenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-5-methoxy-2-methylbenzoil]oxy}-3-methylbenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-ethoxybenzoil]oxy}benzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-ethoxy-5-methylbenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-ethoxybenzoil]oxy}benzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-ethoxy-5-methylbenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-5-ethoxy-2-methylbenzoil]oxy}benzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-3-ethoxybenzoil]oxy}benzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-2-methylbenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2,5-dimethylbenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-5-O-{4-{[4-acrioloiloxy)-3-methylbenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2,5-dimethylbenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-ethoxybenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-methoxybenzoil]oxy}-2-ethoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-ethoxybenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-ethoxybenzoil]oxy}-3-methylbenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-ethoxybenzoil]oxy}-3-methoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-manitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-ethoxybenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-3-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4,:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-3-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-benzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2,5-dimethylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2,5-dimethylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-3-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-methoxy-5-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-3-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-2-methoxy-5-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxy)-3-methylbenzoil]oxy}-2-methoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;

- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-benzoil]oxi}-3-metoxibenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-metoxibenzoi]oxi}-2-metoxibenzoi)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-metoxibenzoi]oxi}-2-metoxibenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 5 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-metoxibenzoi]oxi}-benzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-metoxibenzoi]oxi}-benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-metoxibenzoi]oxi}-2,5-dimetilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-metoxibenzoi]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 10 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-metoxibenzoi]oxi}-2-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-metoxibenzoi]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-benzoil]oxi}-2-etoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-etoxybenzoil]oxi}-benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 15 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-benzoil]oxi}-2-etoxy-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-3-etoxybenzoil]oxi}-benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-benzoil]oxi}-2-etoxy-5-metilbenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-5-etoxy-2-metilbenzoil]oxi}-benzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 20 2-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-etoxybenzoil)-5-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-metilbenzoil]oxi}-2-etoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2,5-dimetilbenzoil]oxi}-2-etoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-etoxybenzoil]oxi}-2-etoxybenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 25 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-etoxybenzoil]oxi}-2-metoxibenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-etoxybenzoil]oxi}-3-metilbenzoil)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol; y
- 2,5-bis-O-(4-{[4-(acrioloiloxi)-2-etoxybenzoil]oxi}-3-metoxibenzoi)-1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol;
- Como compuesto nemático A1 del procedimiento anteriormente descrito se pueden emplear por ejemplo, los siguientes otros compuestos:
- 30 bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)benzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilbenzoato de 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metoxifenilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metil-benzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metil-benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- 35 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato de 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-2-metilfenilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-benzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- 40 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetilbenzoato de 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-metoxibenzoil]oxi)-2-metilfenilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxybenzoato] de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- bis[4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetilbenzoato] de 2-metoxibencen-1,4-diilo; y
- 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3,5-dimetoxybenzoato de 4-( {[4-(acrioloiloxi)butoxi]carbonil}oxi)-3-

metoxibenzoil}oxi}-2-metoxifenilo;

Como compuesto nemático A2 del procedimiento anteriormente descrito se pueden emplear por ejemplo, los siguientes otros compuestos:

- 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
- 5 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]benzoil}oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-benzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- 10 (acrioloixi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]3,5-dimetilbenzoil}oxi)-3-metilfenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metilbencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-metilbenzoil}oxi)-2-metoxifenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-metilbenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- 15 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-metilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
- 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-dimetilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-benzoil}oxi)-3-metoxifenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3-metoxibenzoato} de 2-metoxibencen-1,4-diilo;
- 20 bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-benzoato} de 2-etoxybencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxybencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-etoxybencen-1,4-diilo;
- 4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato de 4-{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-benzoil}oxi)-2-(propan-2-iloxy)fenilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2-metilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxy)bencen-1,4-diilo;
- 25 bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-2,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxy)bencen-1,4-diilo;
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetilbenzoato} de 2-(propan-2-iloxy)bencen-1,4-diilo; y
- bis{4-[4-(acrioloixi)butoxi]-3,5-dimetoxibenzoato} de 2-(propan-2-iloxy)bencen-1,4-diilo.

## REIVINDICACIONES

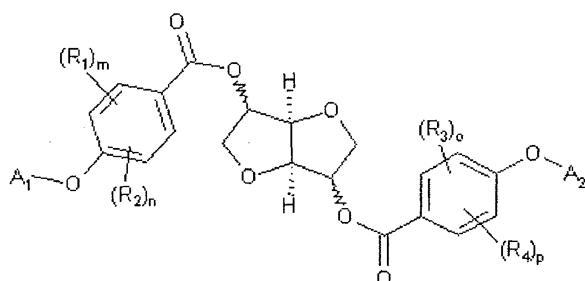
1.- Un marcaje de polímero de cristal líquido, en el que el marcaje se obtiene por medio de un proceso que comprende:

- (i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato;
- 5 (ii) calentar la primera composición aplicada para transformarla en un primer estado de cristal líquido quiral;
- (iii) aplicar a una o más áreas de la primera composición aplicada una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral;
- (iv) calentar al menos una o más áreas para transformarlas en un segundo estado de cristal líquido quiral; y
- (v) al menos uno de curar y polimerizar las composiciones aplicadas primera y segunda.

10 2. El marcaje de la reivindicación 1, en el que al menos una de las composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda comprende (i) uno o más compuestos nemáticos A y (ii) uno o más compuestos B dopantes quirales que son capaces de proporcionar un estado colestérico de la composición de precursor de cristal líquido quiral.

15 3. El marcaje de la reivindicación 2, en el que uno o más compuestos nemáticos A así como también uno o más compuestos B dopantes quirales comprenden al menos un compuesto que comprende al menos un grupo polimerizable.

4. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 2 ó 3, en el que al menos una de las composiciones de precursor de cristal líquido quiral primera y segunda comprende al menos un compuesto B dopante quiral de fórmula (I):



20

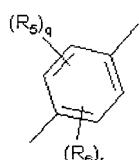
en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> y R<sub>8</sub> indican cada uno de forma independiente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

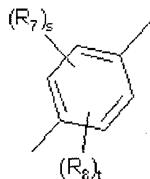
A<sub>1</sub> y A<sub>2</sub> indican cada uno de forma independiente un grupo de fórmula (i) a (iii):

- (i) -[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- 25 (ii) -C(O)-D<sub>1</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;
- (iii) -C(O)-D<sub>2</sub>-O-[(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>-O]<sub>z</sub>-C(O)-CH=CH<sub>2</sub>;

D<sub>1</sub> indica un grupo de fórmula



D<sub>2</sub> indica un grupo de fórmula



m, n, o, p, q, r, s y t indican cada uno de forma independiente 0, 1 ó 2;

y indica 0, 1, 2, 3, 4, 5, ó 6;

5 z es igual a 0 si y es igual a 0 y z es igual a 1 si y es igual a un valor de 1 a 6.

5. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera composición de precursor de cristal líquido quiral y la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral son idénticas.

6. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la segunda composición de cristal líquido quiral es diferente de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral.

10 7. El marcaje de la reivindicación 6, en el que la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral difiere de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral al menos en que comprende al menos uno de uno o más compuestos B dopantes quirales en una concentración que es diferente de la concentración del mismo compuesto dopante quiral en la primera composición de precursor de cristal líquido quiral.

15 8. Los marcajes de las reivindicaciones 6 ó 7, en los que la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral difiere de la primera composición de precursor de cristal líquido quiral al menos en que comprende al menos un componente B dopante quiral que es diferente de cualquiera de uno o más compuestos B dopantes quirales que están presentes en la primera composición.

20 9. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la segunda composición de precursor de cristal líquido quiral comprende además al menos un pigmento luminiscente, un colorante luminiscente, un pigmento que absorbe en la región de visible o invisible del espectro electromagnético y un colorante que absorbe en la región del visible o invisible del espectro electromagnético.

10. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que (ii) y/o (iv) comprenden calentar la composición aplicada y/o al menos una o más áreas a una temperatura de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 150 °C.

25 11. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que (i) y/o (iii) comprende aplicar la primera y/o segunda composición de precursor de cristal líquido quiral por medio de al menos una impresión de chorro de tinta continuo, impresión de chorro de tinta con demanda de gota, revestimiento por pulverización e impresión de válvula-chorro.

30 12. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que inmediatamente después de (iii) se hace pasar una corriente de aire sobre una o más áreas.

13. El marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el marcaje está en forma de al menos una imagen, un dibujo, un logotipo, un marca distintiva y un patrón que representa un código seleccionado entre uno o más de un código de barra unidimensional, un código de barra unidimensional superpuesto, un código de barras bidimensional, un código de barras tridimensional y una matriz de datos.

35 14. Un sustrato que comprende el marcaje de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. El sustrato de la reivindicación 14, en el que el marcaje ejerce la función de al menos uno de un elemento de seguridad, un elemento de autenticidad, un elemento de identificación y un elemento de rastreo y trazado.

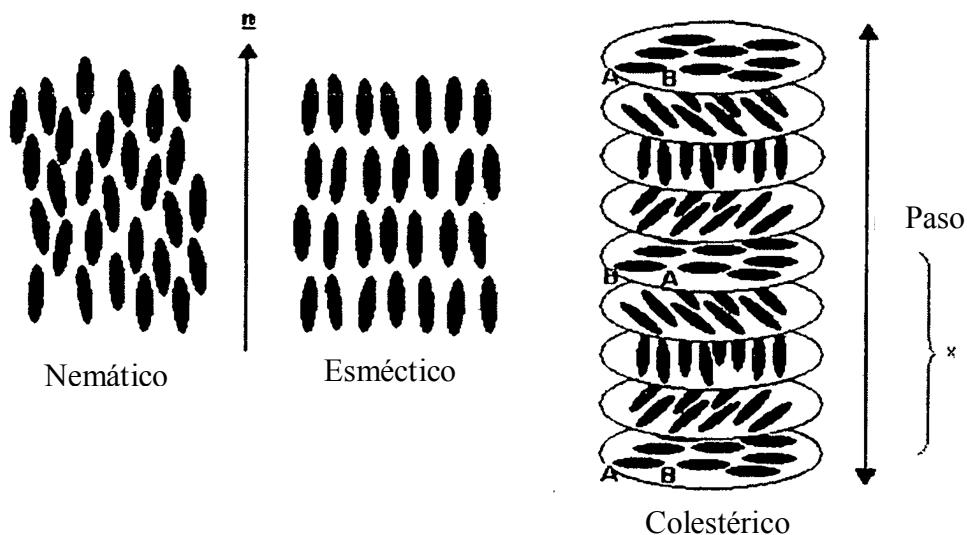
40 16. El sustrato de la reivindicación 14 ó 15, en el que el sustrato es o comprende al menos uno de un documento de identidad, una etiqueta, un envase, un billete, un documento de seguridad, un pasaporte, un sello, una película con transferencia de tinta y una película reflectante.

17. Un proceso para proporcionar un sustrato con un marcaje de polímero de cristal líquido, en el que el proceso comprende:

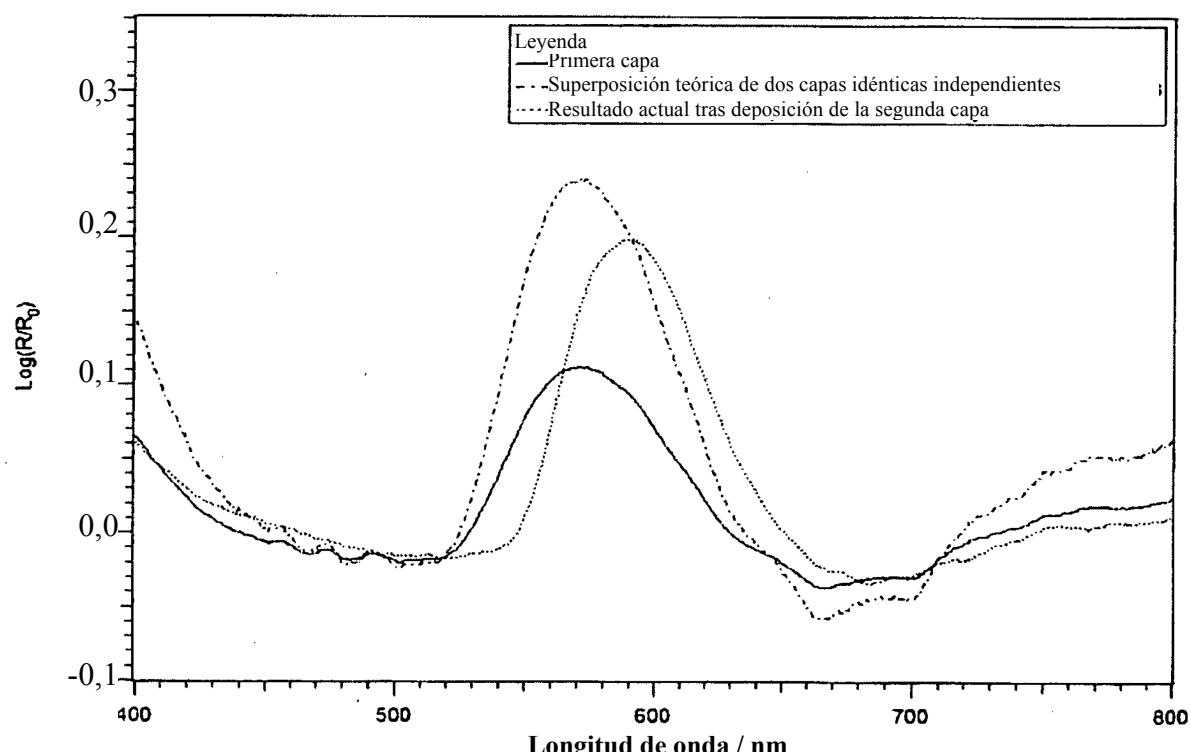
(i) aplicar una primera composición de precursor de cristal líquido quiral sobre un sustrato;

(ii) calentar la primera composición aplicada para transformarla en un primer estado de cristal líquido quiral;

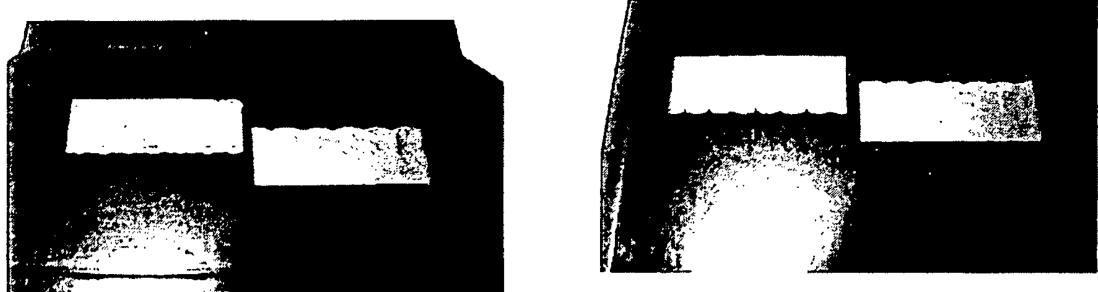
- (iii) aplicar a una o más áreas de la primera composición aplicada una segunda composición de precursor de cristal líquido quiral;
  - (iv) calentar al menos una o más áreas para transformarlas en un segundo estado de cristal líquido quiral; y
  - (v) al menos uno de curar y polimerizar las composiciones aplicadas primera y segunda.
- 5 18. Un sustrato que tiene un marcaje sobre el mismo, en el que el marcaje comprende una capa o película de un primer polímero de cristal líquido quiral que tiene una primera propiedad óptica, comprendiendo la capa o película, en al menos una de sus áreas, un segundo polímero de cristal líquido quiral que tiene al menos una segunda propiedad óptica que es diferente de la primera propiedad óptica.



**Fig. 1**



**Fig. 2**



**Fig. 3**