



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0910173-0 B1



(22) Data do Depósito: 25/06/2009

(45) Data de Concessão: 02/04/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO E MÉTODO PARA FORMAR UM ELEMENTO OFTÁLMICO.

(51) Int.Cl.: C09K 19/04; C09K 19/38; C09K 19/54; C09K 19/60.

(30) Prioridade Unionista: 23/06/2009 US 12/489,843; 27/06/2008 US 12/163,116; 27/06/2008 US 12/163,180.

(73) Titular(es): TRANSITIONS OPTICAL, INC..

(72) Inventor(es): MENG HE; ANIL KUMAR; JIPING SHAO; XIAO-MAN DAI; RUISONG XU.

(86) Pedido PCT: PCT US2009048641 de 25/06/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/158488 de 30/12/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/12/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO E MÉTODO PARA FORMAR UM ELEMENTO OFTÁLMICO São descritas composições de cristal líquido compreendendo compostos que incluem pelo menos uma subestrutura mesogênica e pelo menos um segmento flexível longo, e um composto selecionado de um composto fotocromico, um composto dicróico e um composto fotocromico-dicróico, e métodos para sintetizar os mesmos e seu uso em artigos manufaturados e dispositivos oftálmicos.

"COMPOSIÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO E MÉTODO PARA FORMAR UM ELEMENTO OFTÁLMICO"

Histórico da invenção

[001] A presente invenção refere-se a uma composição de cristal líquido compreendendo um composto contendo mesógeno, e a um composto selecionado de um composto fotocromico, um composto dicróico, e um composto fotocromico-dicróico, suas formulações, elementos ópticos, polímeros de cristal líquido compreendendo os mesmos e a métodos para sua preparação.

[002] As moléculas de um cristal líquido ("LC") tendem a se alinhar entre si numa direção preferida, produzindo um material fluido com propriedades anisotrópicas ópticas, eletromagnéticas e mecânicas. O mesógeno é a unidade fundamental de um LC que induz a ordem estrutural nos cristais líquidos.

[003] Polímeros de cristal líquido ("LCPs") são polímeros capazes de formar regiões de estrutura altamente ordenada enquanto em fase líquida. Os LCPs têm uma ampla gama de utilizações, variando de plásticos de engenharia fortes a géis delicados para telas de LC. A estrutura dos LCPs pode consistir de cadeias poliméricas fibrosas densamente empacotadas que oferecem auto-reforço quase a todo o ponto de fusão do polímero.

[004] Pode ocorrer dicroísmo em LCs devido à anisotropia óptica da estrutura molecular ou à presença de impurezas ou à presença de corantes dicróicos. Conforme aqui utilizado, o termo "dicroísmo" significa a capacidade de absorver um de dois componentes de pelo menos uma radiação transmitida polarizados no plano ortogonal, de forma mais intensa que o outro componente.

[005] Elementos convencionais linearmente polarizantes, tais como as lentes linearmente polarizantes para óculos de sol e filtros linearmente polarizantes, são tipicamente formados de folhas poliméricas estiradas contendo um material dicróico, tal como um corante dicróico. Consequentemente, elementos convencionais linearmente polarizantes são elementos estáticos em estado simples e linearmente polarizante. Consequentemente, quando um elemento convencional linearmente polarizante é exposto à radiação aleatoriamente polarizada ou à radiação refletida no comprimento de onda apropriado, parte da porcentagem da radiação transmitida através do elemento será polarizada linearmente. Conforme aqui utilizado, o termo "polarizar linearmente" significa confinar as vibrações do vetor elétrico de ondas de luz numa única direção ou plano.

[006] Além disso, elementos convencionais linearmente polarizantes são tipicamente coloridos. Ou seja, os elementos convencionais linearmente polarizantes contêm um agente corante (ou seja, o material dicróico) e possuem um espectro de absorção que não varia em resposta à radiação actínica. Conforme aqui utilizado, o termo "radiação actínica" significa radiação eletromagnética, tal como radiação ultravioleta e visível capaz de causar uma resposta. A cor do elemento convencional linearmente polarizante dependerá do agente corante utilizado para formar o elemento e, mais frequentemente, é uma cor neutra (por exemplo, marrom ou cinza). Sendo assim, embora os elementos convencionais linearmente polarizantes sejam úteis para reduzir o clarão da luz refletida, devido ao seu corante, não são muito apropriados para uso em certas condições de baixa

luminosidade. Além disso, pelo fato de os elementos convencionais linearmente polarizantes terem apenas um estado simples, colorido e linearmente polarizante, acabam limitados em sua capacidade de armazenar e exibir informações.

[007] Conforme acima discutido, os elementos convencionais linearmente polarizantes são tipicamente formados utilizando-se folhas de filmes de polímero estirados contendo um material dicróico. Conforme aqui utilizado, o termo "dicróico" significa capaz de absorver um de dois componentes de pelo menos uma radiação transmitida, polarizados no plano ortogonal, de forma mais intensa que o outro componente. Assim, embora os materiais dicróicos sejam capazes de preferencialmente absorver um de dois componentes de radiação transmitida polarizados no plano ortogonal, se as moléculas do material dicróico não estiverem adequadamente posicionadas ou dispostas, não será possível obter polarização linear em rede da radiação transmitida. Ou seja, devido ao posicionamento aleatório das moléculas do material dicróico, a absorção seletiva através das moléculas individuais cancelará uma à outra, de forma que nenhum efeito de polarização em rede ou completa será obtido. Assim, é geralmente necessário posicionar ou dispor adequadamente as moléculas do material dicróico através de alinhamento com outro material para se obter uma polarização linear em rede.

[008] Ao contrário dos elementos dicróicos discutidos acima, os elementos fotocrômicos convencionais, tais como lentes fotocrômicas que são formadas utilizando-se materiais fotocrômicos convencionais termicamente reversíveis, têm geralmente a capacidade de se converterem de um primeiro estado, como por exemplo, um "estado incolor" para um segundo

estado, como por exemplo, um "estado colorido", em resposta à radiação actínica, e então retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica. Conforme aqui utilizado, o termo "fotocrômico" significa ter um espectro de absorção para pelo menos uma radiação visível que varia em resposta a pelo menos uma radiação actínica. Sendo assim, elementos fotocrômicos convencionais são geralmente bastante apropriados para uso tanto em condições de baixa luminosidade como luminosas. Porém, os elementos fotocrômicos convencionais que não incluem filtros linearmente polarizantes não são geralmente adaptados para polarizar radiação linearmente. Ou seja, a relação de absorção de elementos fotocrômicos convencionais, em qualquer estado, é geralmente menor que dois. Conforme aqui utilizado, o termo "relação de absorção" refere-se à relação de absorbância de radiação linearmente polarizada num primeiro plano para a absorbância de radiação com o mesmo comprimento de onda, linearmente polarizada num plano ortogonal em relação ao primeiro plano, sendo que o primeiro plano é considerado como o plano com a absorbância mais alta. Portanto, os elementos fotocrômicos convencionais não são capazes de reduzir o clarão da luz refletida na mesma medida que os elementos convencionais linearmente polarizantes. Sendo assim, materiais fotocrômicos-dicróicos vem sendo desenvolvidos. Materiais fotocrômicos-dicróicos são materiais que exibem propriedades fotocrômicas (ou seja, tendo um espectro de absorção para pelo menos uma radiação visível que varia em resposta à pelo menos uma radiação actínica) e propriedades dicróicas (ou seja, capazes de absorver um de dois componentes polarizados no plano ortogonal de pelo menos uma radiação transmitida, de forma mais intensa que o outro

componente).

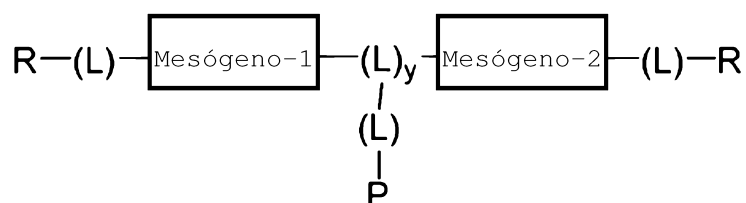
[009] Materiais fotocrômicos e materiais fotocrômicos-dicróicos podem ser incorporados num substrato ou material orgânico, por exemplo, um substrato polimérico, incluindo substratos de LCP. Quando os materiais fotocrômicos e fotocrômicos-dicróicos sofrem uma mudança de um estado para outro, a(s) molécula(s) do composto fotocrômico ou do composto fotocrômico-dicróico podem sofrer alteração de um estado conformacional para um estado conformacional. Essa alteração conformacional pode resultar numa alteração na quantidade de espaço que o composto ocupa. Porém, para que certos materiais fotocrômicos e certos materiais fotocrômicos-dicróicos passem eficientemente de um estado para outro, por exemplo, de um estado incolor para um estado colorido, de um estado colorido para um estado incolor, de um estado não polarizado para um estado polarizado, e/ou de um estado polarizado para um estado não polarizado, o composto fotocrômico ou composto fotocrômico-dicróico deve estar num ambiente químico que seja suficientemente flexível para permitir que o composto passe de um estado conformacional para o segundo estado conformacional, a uma velocidade que seja suficiente para prover a resposta desejada durante um período aceitável de tempo. Portanto, novos materiais poliméricos, tais como os novos LCPs, e materiais que formam esses novos materiais, são necessários para desenvolver materiais e substratos fotocrômicos e fotocrômicos-dicróicos.

Sumário da invenção

[010] O presente relatório provê uma composição de cristal líquido compreendendo um composto contendo mesógeno representado por uma das seguintes estruturas:



ou



onde

a) cada X é independentemente:

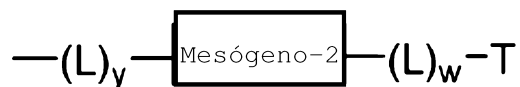
um grupo R,

ii) um grupo representado por $-(L)_y-R$,

iii) um grupo representado por $-(L)-R$,

(iv) um grupo representado por $-(L)_w-Q$;

(v) um grupo representado por



(vi) um grupo representado por $-(L)_y-P$; ou

vii) um grupo representado por $-(L)_w[(L)_w-P]_y$;

b) cada P é um grupo reativo independentemente selecionado de um grupo Q, amino, alquilamino, nitro, acrilato, metacrilato, 2-cloroacrilato, 2-fenilacrilato, acrilóilfenileno, acrilamida, metacrilamida, 2-cloroacrilamida, 2-fenilacrilamida, oxetano, glicidila, ciano, vinil éter, vinil éster, um derivado de estireno, siloxano, derivados de etilenoimina, ou grupos monovalentes ou divalentes quirais ou não-quirais substituídos ou não substituídos, selecionados de

radicais esteróides, radicais terpenóides, radicais alcalóides, e suas misturas, onde os substituintes são independentemente selecionados de alquila, alcoxi, amino, cicloalquila, alquilalcoxi, fluoroalquila, ciano, cianoalquila, cianoalcoxi ou suas misturas, ou P é uma estrutura tendo de 2 a 4 grupos reativos ou P é um precursor de polimerização por abertura de anel via metátese substituído ou não substituído;

c) o grupo Q é hidroxil, amina, alquenila, alquinila, azido, silila, silil hidreto, oxi(tetrahydro-2H-piran-2-ila), tiol, isocianato, tioisocianato, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamila, 2-(metacriloxi)etilcarbamila, aziridinila, aliloxicarboniloxi, epóxi, ácido carboxílico, derivados de ácido carboxílico especialmente selecionados de éster carboxílico, amida, anidrido carboxílico, ou haleto de acila, preferivelmente os derivados de ácido carboxílico são selecionados de éster de ácido itacônico, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinâmico não substituídos, derivados de ácido cinâmico que são substituídos com pelo menos um de metila, metoxi, ciano e halogênio;

d) cada L é independentemente selecionado para cada ocorrência, igual ou diferente, de um espaçador polisubstituído, monosubstituído, não substituído ou ramificado de ligação simples, selecionado independentemente de arileno, alquilenos (C_1-C_{30}), alquilenocarboniloxi (C_1-C_{30}), alquilenosamino (C_1-C_{30}), alquilenoxi (C_1-C_{30}), perfluoroalquilenos (C_1-C_{30}), perfluoroalquilenoxi (C_1-C_{30}), alquilenosilila (C_1-C_{30}), dialquilenosiloxila (C_1-C_{30}), alquilenocarbonila (C_1-C_{30}), alquilenoxicarbonila (C_1-C_{30}),

alquilenocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenaminocarbonila (C_1-C_{30}),
 alquilenaminocarboniloxi (C_1-C_{30}),
 alquilenaminocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenouréia (C_1-C_{30}),
 alquilenotiocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenaminocarboniltio (C_1-C_{30}),
 alquenileno (C_2-C_{30}), tioalquilenosulfona (C_2-C_{30}), ou alquilenosulfóxido (C_1-C_{30}),
 onde cada substituinte é independentemente selecionado de
 alquila (C_1-C_5), alcoxi (C_1-C_5), fluoro, cloro, bromo, ciano,
 éster de alcenoato (C_1-C_5), isocianato, tioisocianato, ou
 fenila;

e) o grupo R é selecionado de hidrogênio, alquila C_1-C_{18} ,
 alcoxi C_1-C_{18} , alcóxicarbonila C_1-C_{18} , cicloalquila C_3-C_{10} ,
 cicloalcoxi C_3-C_{10} , poli(alcoxi C_1-C_{18}), ou um grupo alquila
 C_1-C_{18} de cadeia linear ou ramificada que é não substituído ou
 substituído com ciano, fluoro, cloro, bromo, ou alcoxi C_1-C_{18} ,
 ou poli-substituído com fluoro, cloro ou bromo; e

f) os grupos Mesógeno-1 e Mesógeno-2 são, cada qual
 independentemente, um grupo cristal líquido linear rígido
 calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado
 rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico;

g) o grupo T é selecionado de P e de hidrogênio, arila,
 alquila, alcoxi, alquilalcoxi, alcóxi alcoxi, polialquiléter,
 alquil(C_1-C_6)-alcoxi(C_1-C_6)alquila(C_1-C_6), polietilenoxi e
 polipropilenoxi

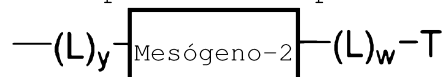
onde w é um número inteiro de 1 a 26, y é um número inteiro
 de 2 a 25, z é 1 ou 2, contanto que, quando:

- (i) o grupo X for representado por R, então w seja um número
 inteiro de 2 a 25, e z seja 1;
- (ii) o grupo X for representado por $-(L)_y-R$, então w seja 1,
 y seja um número inteiro de 2 a 25, e z seja 1;

(iii) o grupo X for representado por $-(L)_w-R$, então w seja um número inteiro de 3 a 26, e z seja 2;

(iv) o grupo X for representado por $-(L)_w-Q$; então se P for representado pelo grupo Q, então w é seja 1, e z seja 1; e se P for outro grupo que não o grupo Q, então cada w seja independentemente um número inteiro de 1 a 26, e z seja 1;

(v) o grupo X for representado por



então w seja 1, y seja um número inteiro de 2 a 25, e z seja 1;

(vi) o grupo X for representado por $-(L)_yP$, então w seja 1, y seja um número inteiro de 2 a 25, e z seja 1 e

$-(L)_y-$ compreenda uma sequência linear de pelo menos 25 ligações entre o mesógeno e P;

[011] (vii) o grupo X for representado por $-(L)_w[(L)_w-P]_y$, então cada w seja independentemente um número inteiro de 1 a 25, y seja um número inteiro de 2 a 6, e z seja 1; e

em $-(L)_y-$ e $-(L)_w-$ nenhum dos dois grupos arileno estão ligados por uma ligação simples;

ou seu resíduo;

um composto selecionado de um composto fotocrômico, composto dicróico e um composto fotocrômico-dicróico; e

opcionalmente um polímero de cristal líquido.

[012] De acordo com outra concretização, a presente descrição provê um elemento óptico compreendendo um substrato e uma camada pelo menos parcial sobre pelo menos uma porção do substrato, a camada compreendendo uma composição de cristal líquido, conforme aqui descrito;

[013] Outra concretização ainda da presente invenção

provê um elemento óptico compreendendo um substrato e uma camada pelo menos parcial compreendendo uma composição de cristal líquido conforme aqui descrito, sobre pelo menos uma porção de uma superfície do substrato. Preferivelmente, o composto dicróico e o composto fotocrômico-dicróico são pelo menos parcialmente alinhados. A composição pode ainda compreender um ou mais aditivos; um polímero de cristal líquido, preferivelmente tendo uma microdureza Fischer variando de 0 Newton/mm² a 150 Newtons/mm². De acordo com essas concretizações, o um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de um cristal líquido, um aditivo de controle de propriedade de cristal líquido, um material óptico não-linear, um corante, um promotor de alinhamento, um melhorador cinético, um fotoiniciador, um iniciador térmico, um surfactante, um inibidor de polimerização, um solvente, um estabilizante de luz, um estabilizante térmico, um agente de desmoldagem, um agente de controle reológico, um gelificante, um agente nivelador, um varredor de radicais livres, um agente de acoplamento, um aditivo de controle de desnivelamento, um material polimérico em bloco e não em bloco, e um promotor de adesão.

[014] Outras concretizações da invenção provêem uma célula de cristal líquido compreendendo um primeiro substrato tendo uma primeira superfície, um segundo substrato tendo uma segunda superfície, sendo que a segunda superfície do segundo substrato é oposta e espaçada da primeira superfície, de forma a definir uma região, e uma composição de cristal líquido, conforme aqui descrito, posicionada na região definida pela primeira superfície e pela segunda superfície.

[015] Outras concretizações ainda da presente invenção

provêem um artigo manufaturado compreendendo uma composição que compreende uma composição de cristal líquido, conforme aqui descrita.

[016] Outras concretizações da presente invenção provêem um método para formar um elemento óptico. O método compreende formular uma composição de cristal líquido conforme aqui descrito; revestir pelo menos uma porção de um substrato com a composição de cristal líquido; pelo menos parcialmente alinhar pelo menos uma porção da composição de cristal líquido no revestimento, e curar a camada de revestimento de cristal líquido.

Breve descrição das várias vistas dos desenhos

[017] Aspectos da presente invenção serão melhor compreendidos quando ligados conjuntamente com as figuras, onde:

[018] As Figuras 1-13 ilustram métodos representativos para sintetizar certas concretizações dos compostos contendo mesógeno, aqui descritos. Em particular:

[019] A Figura 1 ilustra processos catalisados com ácido de Lewis ou com base para sintetizar um sistema acrilato de cadeia mole contendo mesógeno;

[020] As Figuras 2A e 2B ilustram um processo para sintetizar um composto contendo bi-mesógeno tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula V;

[021] As Figuras 3 e 4 ilustram dois processos para sintetizar compostos contendo bi-mesógeno tendo estruturas de acordo com a Fórmula IV;

[022] A Figura 5 ilustra o uso de uma reação de acoplamento Mitsunobo para sintetizar um composto contendo bi-mesógeno tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula IV;

[023] A Figura 6 ilustra um processo para sintetizar compostos contendo mesógeno tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula VI ou VII;

[024] A Figura 7 ilustra o uso de um grupo ligante de policarbonato de acordo com certas concretizações da Fórmula II;

[025] A Figura 8 ilustra um processo para sintetizar um composto contendo mesógeno, tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula III;

[026] A Figura 9 ilustra um processo para sintetizar um composto contendo bi-mesógeno tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula VI;

[027] As Figuras 10 e 11 ilustram processos para sintetizar compostos contendo mesógeno tendo estruturas de acordo com a Fórmula VI;

[028] A Figura 12 ilustra um processo para sintetizar compostos contendo mesógeno tendo estruturas de acordo com a Fórmula VI ou VII; e

[029] A Figura 13 ilustra um processo para sintetizar compostos contendo mesógeno tendo uma estrutura de acordo com a Fórmula VIII.

Descrição detalhada das concretizações

[030] Conforme utilizado na presente concretização, e nas reivindicações em anexo, os artigos "um/uma" e "o/a" incluem referências no plural, salvo se expressa e inequivocamente restritos a um único referente.

[031] Composições e formulações de cristal líquido contendo os compostos contendo mesógeno de acordo com as várias concretizações da presente invenção serão agora descritos. De acordo com certas concretizações, as

formulações e composições que podem ser usadas, como por exemplo, os polímeros de cristal líquido ("LCP"), em elementos ópticos, inclusive, por exemplo, elementos oftálmicos, elementos de exibição, janelas, e espelhos. De acordo com certos aspectos da presente descrição, os compostos contendo mesógeno da presente invenção podem agir como monômeros para a formação de LCPs.

[032] O mesógeno é a unidade fundamental de um cristal líquido ("LC"), que induz a ordem estrutural no cristal líquido. A porção mesogênica do LC tipicamente compreende uma porção rígida, que se alinha com outros componentes mesogênicos na composição de LC, alinhando desta forma as moléculas de LC em uma direção. A porção rígida do mesógeno pode consistir de uma estrutura molecular rígida, tal como uma estrutura de anel mono ou policíclico, incluindo, por exemplo, estruturas de anel mono ou policíclico. Exemplos de mesógenos potenciais são descritos mais detalhadamente na presente invenção e incluem os compostos mesogênicos citados em Demus et al., "Flüssige Kristalle in Tabellen," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974 e "Flüssige Kristallen in Tabellen II," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984. Os LCs podem também incluir uma ou mais porções flexíveis na molécula de LC. A uma ou mais porções flexíveis podem conferir fluidez ao LC. Os LCs podem existir num estado não ordenado ou num estado ordenado (ou alinhado). As moléculas de LC no estado não ordenado adotarão uma orientação essencialmente aleatória, ou seja, não haverá nenhuma orientação geral às moléculas de LC. As moléculas de LC no estado ordenado ou alinhado geralmente adotam uma orientação quando as porções mesogênicas das

moléculas LC estão pelo menos parcialmente alinhadas por todo o material LC. Conforme aqui utilizado, os termos "alinhar" ou "alinhado" significam trazer para a disposição ou posição apropriada por interação com outro material, composto ou estrutura. Em certas concretizações, as porções mesogênicas das moléculas de LC podem ser pelo menos parcialmente alinhadas numa orientação paralela. Em outras concretizações, as porções mesogênicas das moléculas de LC podem ser pelo menos parcialmente alinhadas numa orientação helicoidal, tal como num polarizador refletivo.

[033] Os compostos contendo mesógeno da presente invenção podem ser usados para uma variedade de funções, inclusive composições de LC e como monômeros para a síntese de LCPs. Os compostos contendo mesógeno da presente descrição podem se comportar como monômeros para formar polímeros ou podem agir como componentes não monoméricos, tal como componentes de LC não monoméricos. Em certas concretizações, os compostos contendo mesógeno podem formar malhas reticuladas ou LCPs. Conforme aqui utilizado, o termo "composto" significa uma substância formada pela união de dois ou mais elementos, componentes, ingredientes, ou partes e inclui moléculas e macromoléculas (por exemplo, polímeros ou oligômeros) formados pela união de dois ou mais elementos, componentes, ingredientes ou partes. As composições formadas dos compostos contendo mesógeno podem ter uma variedade de usos, inclusive, como camadas, tais como revestimentos e filmes curados sobre pelo menos uma porção de um substrato, que podem conferir certas características desejadas ao substrato, e como artigos manufaturados, tais como artigos moldados, artigos montados e artigos fundidos. Por exemplo, as composições formadas com os

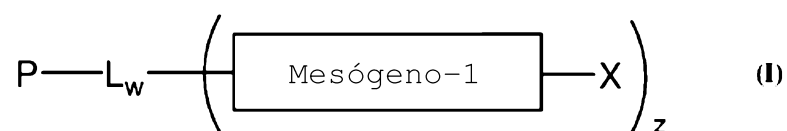
compostos contendo mesógeno podem ser usadas, por exemplo, pelo menos como camadas, revestimentos ou filmes pelo menos parciais sobre pelo menos uma porção de um substrato, que podem conferir certas características desejadas ao substrato, tal como, para uso em aplicações de armazenamento de dados ópticos, como fotomáscaras, como pigmentos decorativos; em cosméticos e para aplicações de segurança (vide, por exemplo, patente americana No. 6.217.948; como resinas curáveis para aplicações médicas, dentárias, adesivas e estereolitográfica (vide, por exemplo, patente americana No. 7.238.831); como artigos manufaturados, tais como artigos moldados, montados ou fundidos para uso nas aplicações anteriormente mencionadas e vários dispositivos relacionados.

[034] Em certas concretizações, as composições contendo mesógeno podem ser formuladas em LCs e/ou LCPs que podem ser usadas ou incorporadas em elementos ópticos, como por exemplo, elementos oftálmicos, elementos de exibição, janelas, espelhos, elementos e dispositivos de célula de cristal líquido ativa e passiva, e outros artigos de interesse contendo LC ou LCP, tais como polarizadores, compensadores ópticos (vide, por exemplo, patente americana No. 7.169.448), retardantes ópticos (vide, por exemplo, reemissão patente americana No. RE39.605 E), filtros de cor, e placas de onda para circuitos de onda luminosa (vide, por exemplo, patente americana No. 7.058.249). Por exemplo, os LCPs podem ser usados para formar filmes ópticos tais como retardantes, guias de onda, refletores, polarizadores circulares, filmes com ângulo de visão ampla, etc. Conforme será aqui descrito em maiores detalhes, os materiais contendo mesógenos de várias concretizações da presente descrição

podem ser especialmente adequadas para conferir as propriedades cinéticas desejadas para materiais fotocrômicos ou fotocrômicos-dicróicos, tais como elementos oftálmicos e elementos ópticos. Em outras concretizações, os LCPs podem também ser usados como um material hospedeiro para materiais fotocrômicos orgânicos tais como materiais termicamente e não-termicamente reversíveis, bem como material fotocrômico/dicróico, materiais fotocrômicos inorgânicos, materiais fluorescentes ou fosforescentes, e materiais ópticos não-lineares ("NLOs"). Materiais não fotossensíveis podem incluir corantes fixos, materiais dicróicos, materiais termocróicos, e pigmentos.

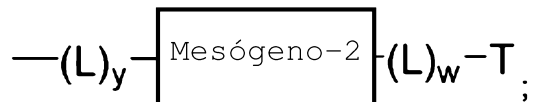
[035] Os compostos contendo mesógeno das várias concretizações da presente invenção geralmente compreendem pelo menos uma unidade de mesógeno, pelo menos um grupo reativo, e pelo menos um grupo ligante flexível que pode ter de 1 a 500 ligações atômicas em extensão linear, podendo, portanto, agir como LCs, que podem ser incorporados em materiais ou composições que exibem propriedades de LC ou que podem ser usados como monômeros de LC, por exemplo, para a formação de LCPs.

[036] De acordo com uma concretização, os compostos contendo mesógeno da presente invenção podem ser representados por um composto tendo a Fórmula I:



[037] Na Fórmula I, cada X pode ser independentemente representado por: (i) um grupo -R; (ii) um grupo representado

pela estrutura $-(L)_y-R$; (iii) um grupo representado pela estrutura $-(L)-R$; (iv) um grupo representado pela estrutura $-(L)_w-Q$; (v) um grupo representado pela estrutura:



(iv) um grupo representado por $-(L)_y-P$; ou (viii) um grupo representado por $-(L)_w-[(L)_w-P]_y$. Além disso, na Fórmula I, cada grupo P representa um grupo reativo conforme acima definido. Por exemplo, em certas concretizações, o grupo reativo pode reagir com um grupo, reagir com um monômero ou com um grupo reativo num polímero em desenvolvimento de forma tal que a estrutura correspondente à Fórmula I ou um resíduo da mesma fique incorporado no polímero.

[038] Além disso, em certas concretizações, P pode ser um grupo reativo compreendendo um grupo polimerizável, sendo que o grupo polimerizável pode ser qualquer grupo funcional adaptado para participar numa reação de polimerização. Exemplos de reações de polimerização incluem as descritas na definição de "polimerização" em Hawley's Condensed Chemical Dictionary Thirteenth Edition, 1997, John Wiley & Sons, páginas 901-902. Reações de polimerização incluem, por exemplo: "polimerização por adição" onde radicais livres são os agentes iniciadores que reagem com a ligação dupla de um monômero, mediante adição do mesmo numa das laterais ao mesmo tempo produzindo um novo elétron livre na outra lateral; "polimerização por condensação", onde duas moléculas reativas combinam-se para formar uma molécula maior com eliminação de uma molécula pequena, tal como uma molécula de água; e "polimerização por acoplamento oxidativo". Numa concretização

adicional, P pode ser um precursor de polimerização por abertura de anel via metátese. Outros exemplos de grupos polimerizáveis incluem hidroxil, acriloxil, metacriloxil, 2-(acriloxil)etilcarbamil, 2-(metacriloxil)etilcarbamil, isocianato, aziridina, aliloxicarboniloxil, e epóxi, por exemplo, oxiranilmetil. Em concretizações, P pode ter uma estrutura com uma pluralidade de grupos reativos, tais como os grupos reativos aqui descritos. Por exemplo, em certas concretizações, P pode ter uma estrutura compreendendo de 2 a 4 grupos reativos, conforme aqui descrito. Em certas concretizações, ter grupos reativos múltiplos em P pode possibilitar uma incorporação mais eficaz num polímero ou permitir reticulação entre filamentos de polímero individuais. Exemplos adequados de grupos P com grupos reativos múltiplos incluem diacrililoiloxil-alquila(C₁-C₆); diacrililoiloxiarila; triacrililoiloxil-alquila (C₁-C₆); triacrililoiloxiarila; tetracrililoiloxil-alquila (C₁-C₆); tetracrililoiloxiarila; diidroxil-alquila (C₁-C₆); triidroxil-alquila (C₁-C₆); tetrahidroxil-alquila(C₁-C₆); diepoxil-alquila((C₁-C₆); diepoxiarila; triepoxil-alquila(C₁-C₆); triepoxiarila; tetraepoxil-alquila(C₁-C₆); tetraepoxiarila; diglicidiloxil-alquila(C₁-C₆); diglicidiloxiarila; triglicidiloxil-alquila (C₁-C₆); triglicidiloxiarila; tetraglicidiloxil-alquila(C₁-C₆); e tetraglicidiloxiarila.

[039] Além disso, com referência à Fórmula I, cada grupo Q pode representar hidroxil, amina, alquenil, alquinil, azido, silil, silil hidreto, oxi(tetrahidro-2H-piran-2-il), isocianato, tiol, tioisocianato, ácido carboxílico, éster carboxílico, amida, anidrido carboxílico, ou haleto de acila. Em certas concretizações, o grupo Q pode agir como um grupo

reativo de forma tal que um composto contendo mesógeno compreendendo pelo menos um grupo Q possa ser incorporado à cadeia principal de um polímero ou copolímero. Por exemplo, Q pode ser um grupo polimerizável, tais como os aqui descritos, incluindo um grupo selecionado de hidroxí, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamila, 2-(metacriloxi)etilcarbamila, isocianato, tiol, tioisocianato, aziridina, alilcarbonato, ácido carboxílico ou derivado de ácido carboxílico, e epóxi, por exemplo, oxiranilmetila. Conforme aqui utilizados, os termos "(met)acriloxi" e "(met)acriloiloxi" são utilizados intercambiavelmente e referem-se a uma estrutura de prop-2-en-1-oiloxi substituído ou não substituído.

[040] Conforme aqui descrito, e com referência à Fórmula I, os grupos L, $(L)_y$ ou $(L)_w$ representam um grupo ligante, conforme definido acima, tendo preferivelmente, uma extensão linear de 1 a 500 ligações atômicas. Ou seja, para a estrutura geral F-L-E, a extensão linear mais longa do grupo ligante entre os grupos F e E (onde os grupos F e E podem, cada qual, geralmente representar qualquer um dos grupos P, R, Q, X, T ou um mesógeno) pode variar de 1 a 500 ligações (inclusive dos átomos intervenientes). Deve ficar entendido que, ao se discutir a extensão linear do grupo ligante, um habilitado na técnica entenderá que a extensão do grupo ligante pode ser calculada, determinando-se a extensão de cada uma das ligações na sequência linear e a distância ocupada pelos vários grupos intervenientes na sequência linear do grupo ligante e totalizando-se os valores. Em certas concretizações, a sequência linear mais longa de ligações pode ser de pelo menos 25 ligações entre os grupos

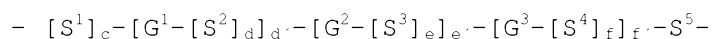
ligados. Em outras concretizações, a sequência linear mais longa de ligações pode ser de pelo menos 30 ligações. Determinou-se que, em certas concretizações, um grupo ligante L, com pelo menos 25 ligações, melhora uma variedade de benefícios para o composto resultante contendo mesógeno. Por exemplo, um grupo ligante de pelo menos 25 ligações pode melhorar as solubilidades dos aditivos, tais como os compostos fotocrômicos em composições compreendendo os compostos contendo mesógeno; pode conferir propriedades de alinhamento mais rápido ou melhorado das composições compreendendo os compostos contendo mesógeno; e/ou pode reduzir a viscosidade de uma composição compreendendo o composto contendo mesógeno.

[041] Cada grupo L pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, igual ou diferente, de uma ligação simples e dos grupos acima definido. De acordo com várias concretizações, "w" pode ser representado por um número inteiro de 1 a 26, "y" pode ser representado por um número inteiro de 2 a 25, e "z" é 1 ou 2. Deve-se observar que quando mais de um grupo L ocorrer na sequência, por exemplo, na estrutura $(L)_y$ ou $(L)_w$ onde "y" e/ou "w" é um número inteiro maior que 1, então os grupos L adjacentes podem ou não ter a mesma estrutura. Ou seja, por exemplo num grupo ligante tendo a estrutura $-(L)_3-$ ou $-L-L-L-$ (ou seja, onde "y" ou "w" é 3), cada grupo $-L-$ pode ser independentemente selecionado de qualquer um dos grupos L citados acima, e os grupos $-L-$ adjacentes podem ou não ter a mesma estrutura. Por exemplo, numa concretização representativa, $-L-L-L-$ pode representar alquilenos $-(C_1-C_{30})$ alquilenos $-(C_1-C_{30})$ alquilenos $-(C_1-C_{30})$ (ou seja, onde cada ocorrência de $-L-$ é representada

por alquilenos-(C₁-C₃₀), onde cada grupo alquilenos-(C₁-C₃₀) adjacente pode ter um número igual ou diferente de carbonos no grupo alquilenos). Em outra concretização representativa, -L-L-L- pode representar -arileno-alquilenosilil-(C₁-C₃₀)-alquilenoxi-(C₁-C₃₀) (ou seja, onde cada ocorrência de -L- difere dos grupos adjacentes -L-). Assim, a estrutura de (L)_y ou de (L)_w deve ser entendida como abrangendo todas as possíveis combinações das várias sequências dos grupos ligantes -L-, inclusive aquelas em que alguns ou todos os grupos -L- adjacentes são iguais e quando todos os grupos -L- adjacentes são diferentes, contanto que nenhum dos dois grupos arileno estejam ligados por uma ligação simples.

[042] Ainda com referência à Fórmula I, o grupo R representa um grupo terminal conforme acima definido.

[043] Com referência ainda à Fórmula I, os grupos Mesógeno-1 e Mesógeno-2 são, cada qual, independentemente um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico. As estruturas para Mesógeno-1 e Mesógeno-2 pode ser qualquer grupo mesogênico conhecido no estado da técnica, por exemplo, qualquer um dos citados em Demus et al. "Flüssige Kristalle in Tabellen," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974 e "Flüssige Kristallen in Tabellen II," VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984. Além disso, de acordo com certas concretizações, os grupos Mesógeno-1 e Mesógeno-2 podem ter independentemente uma estrutura representada por



[044] Em certas concretizações, a estrutura mesogênica

acima é também definida de forma tal que cada grupo G^1 , G^2 e G^3 pode independentemente ser selecionado para cada ocorrência de: um grupo divalente selecionado de um grupo aromático substituído ou não substituído, um grupo alicíclico substituído ou não substituído, um grupo heterocíclico substituído ou não substituído, e suas misturas, onde os substituintes são selecionados de: tiol, amida, hidroxialquila (C_1-C_{18}), isocianato-alquila (C_1-C_{18}), acrilóiloxi, acrilóiloxi-alquila (C_1-C_{18}), halogênio, alcoxi C_1-C_{18} , polialcoxi (C_1-C_{18}), amino, amino-alquileno (C_1-C_{18}), alquilamino C_1-C_{18} , dialquilamino (C_1-C_{18}), alquila C_1-C_{18} , alqueno C_2-C_{18} , alquino C_2-C_{18} , alquil C_1-C_{18} -alcoxi (C_1-C_{18}), alcóxicarbonila C_1-C_{18} , alquilcarbonila C_1-C_{18} , carbonato de alquila C_1-C_{18} , carbonato de arila, perfluoro-alquilamino (C_1-C_{18}), di(perfluoro)-alquilamino (C_1-C_{18}), acetila C_1-C_{18} , cicloalquila C_3-C_{10} , cicloalcoxi C_3-C_{10} , isocianato, amido, ciano, nitro, um grupo alquila C_1-C_{18} de cadeia linear ou ramificada que é monosubstituído com ciano, halo ou alcoxi C_1-C_{18} , ou polisubstituído com halo e um grupo compreendendo uma das seguintes fórmulas: $-M(T)_{(t-1)}$ e $-M(OT)_{(t-1)}$, onde M é selecionado de alumínio, antimônio, tântalo, titânio, zircônio e silício, T é selecionado de radicais organofuncionais, radicais hidrocarboneto organofuncionais, radicais hidrocarboneto alifáticos, e radicais hidrocarboneto aromáticos, e t é a valência de M. Além disso, na estrutura mesogênica, "c", "d", "e" e "f" pode ser cada qual independentemente selecionado de um número inteiro variando de 0 a 20, inclusive e "d", "e" e "f" são, cada qual, independentemente, um número inteiro de 0 a 4, contanto que uma soma de $d' + e' + f'$ seja de pelo menos 1. Ainda com

referência à estrutura mesogênica acima, os grupos S representam grupos espaçadores de forma tal que cada um dos grupos S^1 , S^2 , S^3 , S^4 e S^5 podem ser independentemente selecionados, para cada ocorrência, de uma unidade espaçadora selecionada de:

(A) $-(CH_2)_g-$, $-(CF_2)_h-$, $-Si(CH_2)_g-$, ou $-(Si(CH_3)_2O)_h$, onde "g" é independentemente selecionado, para cada ocorrência, de 1 a 20, e "h" é um número inteiro de 1 a 16, inclusive;

(B) $-N(Z)-$, $-C(Z)=C(Z)-$, $-C(Z)=N-$, $-C(Z')_2-C(Z')_2-$ ou uma ligação simples, onde Z é independentemente selecionado para cada ocorrência de hidrogênio, alquila C_1-C_6 , cicloalquila e arila, e Z' é independentemente selecionado, para cada ocorrência, de alquila C_1-C_6 , cicloalquila e arila; ou

(C) $-O-$, $-C(O)-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)(O)-$, $-(O)S(O)O-$, $-O(O)S(O)O-$ ou resíduo alquilenos C_1-C_{24} de cadeia linear ou ramificada, dito resíduo alquilenos C_1-C_{24} sendo não substituído, monosubstituído com ciano ou halo, ou polisubstituído com halo;

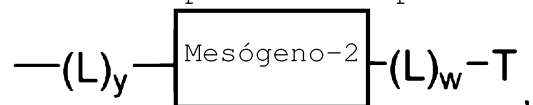
contanto que, quando duas unidades espaçadoras compreendendo heteroátomos estiverem unidas, as unidades espaçadoras sejam ligadas de tal forma que os heteroátomos não fiquem diretamente ligados entre si e quando S_1 e S_5 estiverem ligados a outros grupos, eles sejam ligados de forma tal que dois heteroátomos não fiquem diretamente ligados entre si.

[045] De acordo com várias concretizações aqui descritas, na estrutura do mesógeno, acima, "c", "d", "e" e "f" podem ser, cada qual independentemente selecionados de um número inteiro variando de 1 a 20, inclusive; e "d", "e" e "f", podem, cada qual independentemente, ser selecionados de 0, 1, 2, 3 e 4, contanto que a soma de $d'+e'+f'$ seja de pelo menos

1. De acordo com outras concretizações aqui descritas, "c", "d", "e" e "f", podem, cada qual independentemente ser selecionados de um número inteiro variando de 0 a 20, inclusive, e "d", "e" e "f", cada qual, independentemente, podem ser selecionados de 0, 1, 2, 3 e 4, contanto que a soma de $d'+e'+f'$ seja de pelo menos 2. De acordo com outras concretizações aqui descritas, "c", "d", "e" e "f" podem, cada qual independentemente ser selecionados de um número inteiro variando de 0 a 20, inclusive; e "d", "e" e "f", cada qual independentemente, podem ser selecionados de 0, 1, 2, 3 e 4, contanto que a soma de $d'+e'+f'$ seja de pelo menos 3. De acordo com outras concretizações ainda aqui descritas, "c", "d", "e" e "f", cada qual independentemente, podem ser selecionados de um número inteiro variando de 0 a 20, inclusive; e "d", "e" e "f" podem, cada qual independentemente, ser selecionados de 0, 1, 2, 3 e 4, contanto que a soma de $d'+e'+f'$ seja de pelo menos 1.

[046] Finalmente, com referência à Fórmula I, a estrutura do composto contendo mesógeno nas várias concretizações da presente invenção requer que quando o grupo X for representado por $-R$, então "w" seja um número inteiro de 2 a 25, e z seja 1; quando o grupo X for representado por $-(L)_y-R$, então w seja 1, y seja um número inteiro de 2 a 25, e z seja 1; quando o grupo X for representado por $-(L)_w-R$, então w seja um número inteiro de 3 a 26, e z seja 2; quando o grupo X for representado por $-(L)_w-Q$; então se o grupo P na Fórmula I for representado pelo grupo Q, que pode ser igual ou diferente do outro grupo Q, "w" seja 1, e "z" seja 1 e se o grupo P for diferente do grupo Q (ou seja, P é outro grupo conforme aqui definido), então cada "w" seja

independentemente um número inteiro de 1 a 26, e "z" seja 1;
quando o grupo X for representado pela estrutura



então "w" seja 1, "y" seja um número inteiro de 2 a 25, e "z" seja 1;

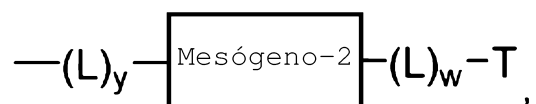
quando o grupo X for representado por $\text{---(L)}_y\text{---P}$, então "w" seja 1, "y" seja um número inteiro de 2 a 26, e "z" seja 1 e $\text{---(L)}_y\text{---}$ compreenda uma sequência linear de pelo menos 25 ligações, entre o mesógeno e P; e

quando o grupo X for representado por $\text{---(L)}_w\text{---}[(\text{L})_w\text{---P}]_y$, então cada "w" seja independentemente um número inteiro de 1 a 25, "y" seja um número inteiro de 2 a 6, e z seja 1.

[047] De acordo com certas concretizações do composto contendo mesógeno, o composto contendo mesógeno pode ser um composto funcional contendo mono-mesógeno (ou seja, um composto contendo mesógeno que compreenda uma estrutura mesogênica). De acordo com uma concretização, o composto funcional contendo mono-mesógeno pode ter uma estrutura representada pela Fórmula I, onde o grupo X é representado por ---R , "w" é um número inteiro de 2 a 25 e "z" é 1. De acordo com outra concretização, o composto funcional contendo mono-mesógeno pode ter uma estrutura representada pela Fórmula I, onde o grupo X é representado por $\text{---(L)}_y\text{---R}$, "w" é 1, "y" é um número inteiro de 2 a 25, e "z" é 1.

[048] De acordo com outras concretizações do composto contendo mesógeno, o composto contendo mesógeno pode ser um composto funcional contendo bi-mesógeno (ou seja, um composto contendo mesógeno que compreende duas estruturas mesogênicas que podem ser iguais ou diferentes). Para várias

concretizações, as estruturas do composto funcional contendo bi-mesógeno terá um grupo ligante de cadeia longa entre as duas unidades mesogênicas. De acordo com uma concretização, o composto funcional contendo mesógeno pode ter uma estrutura representada pela Fórmula I, onde o grupo X é representado por



"w" é 1, "y" é um número inteiro de 2 a 25 e "z" é 1.

[049] Em outra concretização do composto contendo mesógeno, o composto contendo mesógeno pode ser um composto funcional contendo mono-mesógeno (ou seja, um composto contendo mesógeno que compreenda uma estrutura mesogênica). De acordo com concretizações específicas, o composto funcional contendo mono-mesógeno pode ter uma estrutura representada pela Fórmula I, onde o grupo X é representado por $-(L)_w-Q$ e se P for representado pelo grupo Q, que pode ser igual ou diferente do outro grupo Q, "w" é 1, e "z" é 1 e se o grupo P for diferente do grupo Q, então cada "w" é independentemente um número inteiro de 1 a 26 e "z" é 1. De acordo com concretizações específicas, a estrutura desta concretização pode conter dois grupos Q que podem ser iguais ou diferentes, e que podem ser reativos com um ou mais de outras unidades monoméricas que podem reagir para formar um copolímero.

[050] De acordo com essas concretizações, o composto contendo mesógeno é um monômero difuncional que pode ser incorporado à cadeia polimérica principal. Ou seja, o grupo contendo mesógeno será incorporado à cadeia polimérica principal e ligado em cada terminal ao polímero formado pelos

resíduos do(s) grupo(s) Q. Conforme aqui utilizado, o termo "resíduo" significa o que permanece após a reação de um grupo reativo. Em outra concretização, o composto funcional contendo mono-mesógeno pode ter uma estrutura representada pela Fórmula I, onde o grupo X é representado por $-(L)_y-P$, "w" é 1, "y" é um número inteiro de 2 a 25, e "z" é 1; e $-(L)_y$ compreende uma sequência linear de pelo menos 25 ligações entre o mesógeno e P. Em concretizações específicas, $-(L)_y$ pode compreender uma sequência linear de pelo menos 50 ligações entre o mesógeno e P. Em outra concretização, o composto contendo mesógeno pode ter uma estrutura de acordo com a Fórmula I, onde o grupo X é representado pela estrutura $-(L)_w-[(L)_w-P]_y$, cada "w" é independentemente um número inteiro de 1 a 25, "y" é um número inteiro de 2 a 6, e "z" é 1. De acordo com essas concretizações, o composto contendo mesógeno pode ter de 3 a 7 grupos reativos P.

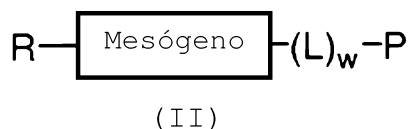
[051] De acordo com várias concretizações, o composto contendo mesógeno da presente invenção, representado pela Fórmula I, pode ser um monômero de cristal líquido. Conforme aqui utilizado, o termo "monômero de cristal líquido" significa um composto monomérico que pode exibir propriedades de cristal líquido no estado monomérico e/ou no estado polimérico. Ou seja, o monômero de cristal líquido pode exibir propriedades de cristal líquido por si próprio e/ou após ter sido incorporado ao polímero ou copolímero para formar um LCP. Um habilitado na técnica reconhecerá que quando o composto mesogênico está no estado polimérico, ele foi reagido com outros monômeros e/ou comonômeros para formar o polímero, sendo, portanto um resíduo do monômero de cristal líquido.

[052] Sendo assim, as concretizações da presente invenção também abrangem um polímero ou copolímero que compreende os compostos contendo mesógeno ou seus resíduos, de acordo com as várias concretizações aqui descritas. Por exemplo, de acordo com uma concretização, o polímero ou copolímero pode compreender o composto contendo mesógeno, tal como o composto monomérico que é suspenso ou misturado à composição de polímero ou copolímero. Em outra concretização, o polímero ou copolímero pode compreender um resíduo do composto contendo mesógeno. De acordo com um exemplo, o resíduo no composto contendo mesógeno, pode ser incorporado à estrutura polimérica, por exemplo, como parte da cadeia polimérica principal ou como monômero incorporado à cadeia principal e formando uma cadeia lateral fora da cadeia principal. Em outro exemplo, o resíduo do composto contendo mesógeno pode ter sido reagido com outro reagente (formando assim o resíduo) e o produto daquela reação pode ser suspenso ou misturado ao polímero ou copolímero.

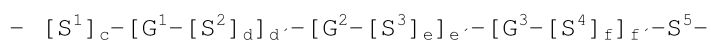
[053] De acordo com certas concretizações, as composições poliméricas compreendendo os compostos contendo mesógeno ou seus resíduos, conforme aqui descrito, podem ser polímeros de cristal líquido. Por exemplo, os LCPs podem ser um LCP anisotrópico, um LCP isotrópico, um LCP termotrópico ou um LCP liotrópico. Em várias concretizações, os LCPs podem exibir pelo menos uma de uma fase nemática, uma fase esmética, uma fase nemática quiral (ou seja, uma fase colestérica), uma fase discótica (inclusive discótica quiral), uma fase cúbica descontínua, uma fase hexagonal, uma fase cúbica bicontínua, uma fase lamelar, uma fase colunar hexagonal reversa, ou uma fase cúbica inversa. Além disso, em

certos LCPs da presente invenção, os monômeros de LC ou seus resíduos, podem transitar de uma fase para outra, por exemplo, em resposta à energia térmica ou à radiação actínica.

[054] Em concretizações específicas, a presente descrição provê um monômero de cristal líquido representado pela estrutura de acordo com a Fórmula II ou III:

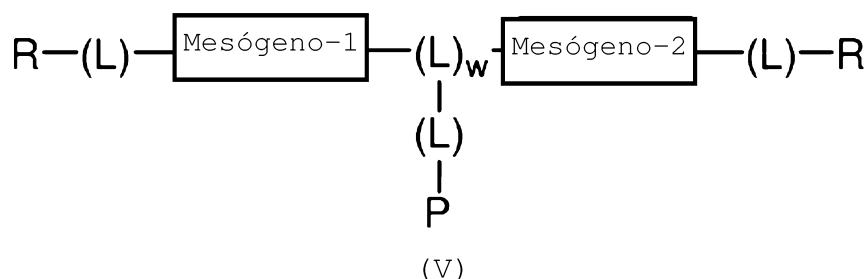
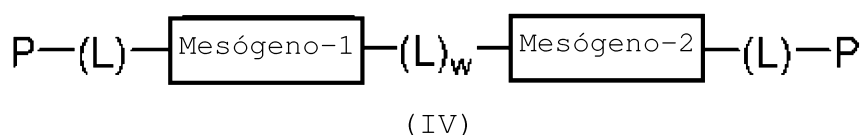


[055] De acordo com essas concretizações, o grupo P na Fórmula II ou III pode ser um grupo reativo, tais como os relacionados na listagem para P aqui descrita, e incluindo os grupos P compreendendo grupos polimerizáveis, uma pluralidade de grupos reativos, ou precursores de polimerização por abertura de anel via metátese. O grupo Q pode ser independentemente qualquer um dos grupos relacionados para o grupo Q na presente invenção. Além disso, na Fórmula II ou III, o grupo (L) pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, que pode ser igual ou diferente, da listagem de possíveis grupos (L) aqui citada. Em qualquer uma das fórmulas II ou III, o grupo R pode ser selecionado da listagem dos possíveis grupos (R) aqui citados. O componente mesogênico em qualquer uma das Fórmulas II ou III pode ser um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico, tais como os mesógenos aqui citados, inclusive aqueles que apresentam a seguinte estrutura:



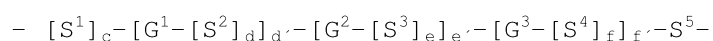
conforme aqui definido. Além disso, nas Fórmulas II e III, "w" pode ser um número inteiro variando de 2 a 25, e "y" pode ser um número inteiro variando de 2 a 25.

[056] Em outras concretizações, a presente descrição provê um monômero de cristal líquido de bi-mesógeno representado pela estrutura de acordo com a Fórmula IV ou a Fórmula V:



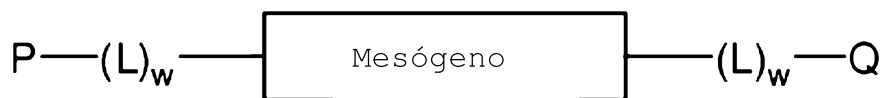
[057] De acordo com essas concretizações, cada grupo P em qualquer uma das fórmulas IV ou V pode ser independentemente um grupo reativo tais como os relacionados na listagem para P aqui descrita, e incluindo os grupos P compreendendo grupos polimerizáveis, uma pluralidade de grupos reativos, ou precursores de polimerização por abertura de anel via metátese. O grupo Q pode ser independentemente qualquer um dos grupos relacionados para Q na presente invenção. Além disso, em qualquer uma das Fórmulas IV ou V, o grupo (L) pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, que pode ser igual ou diferente, da relação de possíveis grupos (L) aqui citados. Em qualquer uma das Fórmulas IV ou V, cada grupo R pode ser independentemente selecionado da listagem de possíveis grupos R aqui citados. Os componentes mesogênicos em qualquer uma das Fórmulas IV ou V podem ter grupos cristal

líquido linear rígidos calamíticos, grupos cristal líquido calamíticos curvados rígidos, ou grupos cristal líquido rígido discóticos, ou uma combinação destes. Sendo assim, o Mesógeno-1 e o Mesógeno-2 de qualquer uma das Fórmulas IV ou V pode ser independentemente selecionado das estruturas mesogênicas aqui citadas, incluindo as que possuem a seguinte estrutura:



conforme aqui definido. Além disso, nas Fórmulas IV e V, "w" pode ser um número inteiro variando de 2 a 25.

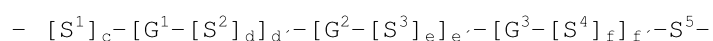
[058] Em outra concretização ainda, a presente descrição provê um monômero de cristal líquido bi-funcional representado pela estrutura de acordo com a Fórmula VI:



(VI)

[059] De acordo com essas concretizações, cada grupo P na Fórmula VI pode ser independentemente um grupo reativo, tais como os citados na listagem para P aqui descrita, e incluindo aqueles grupos P que compreendem grupos polimerizáveis, uma pluralidade de grupos reativos, ou precursores de polimerização por abertura de anel via metátese. Porém, se P for representado pelo grupo Q, então "w" é 1 e se P for diferente do grupo Q, então cada "w" é independentemente um número inteiro de 1 a 26. Na Fórmula VI, cada grupo Q pode independentemente ser qualquer um daqueles grupos relacionados para Q na presente invenção. Além disso, na Fórmula VI, cada grupo (L) pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, que pode ser igual ou diferente, da listagem de possíveis grupos (L) aqui citados.

O componente mesogênico na Fórmula VI pode ser um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico, tais como os mesógenos aqui citados, inclusive aqueles que apresentam a seguinte estrutura:



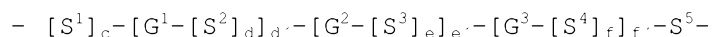
conforme também definido na presente invenção.

[060] Em outras concretizações, a presente invenção provê um monômero de cristal líquido representado pela estrutura de acordo com a Fórmula VII:



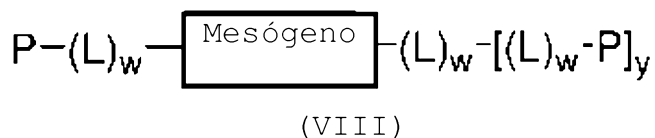
[061] De acordo com essas concretizações, cada grupo P na Fórmula VII pode ser independentemente um grupo reativo, tais como os citados na listagem para P aqui descrita, e incluindo aqueles grupos P que compreendem grupos polimerizáveis, uma pluralidade de grupos reativos, ou precursores de polimerização por abertura de anel via metátese. O grupo Q pode independentemente ser qualquer um daqueles grupos relacionados para Q na presente invenção. Além disso, na Fórmula VII, cada grupo (L) pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, que pode ser igual ou diferente, da listagem de possíveis grupos (L) aqui citados. O componente mesogênico na Fórmula VII pode ser um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico, tais como os mesógenos aqui citados, inclusive aqueles que apresentam a seguinte

estrutura:



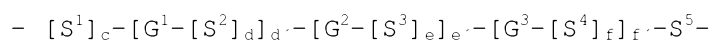
conforme também definido na presente invenção. Além disso, na Fórmula VII, "y" pode ser um número inteiro variando de 2 a 25 e em certas concretizações, $-(L)_y$ compreende uma sequência linear de pelo menos 25 ligações entre o mesógeno e o grupo P. Em outras concretizações, $-(L)_y$ pode compreender uma sequência linear de pelo menos 50 ligações entre o mesógeno e o grupo P.

[062] Em outras concretizações, a presente invenção provê um monômero de cristal líquido representado pela estrutura, de acordo com a Fórmula VIII:



[063] De acordo com essas concretizações, a Fórmula VIII pode compreender de 3 a 7 grupos P, sendo que cada grupo P na Fórmula VIII pode ser independentemente um grupo reativo, tais como os citados na listagem para p aqui descrita e incluindo os grupos P que compreendem grupos polimerizáveis, uma pluralidade de grupos reativos, ou precursores de polimerização por abertura de anel via metátese. O grupo Q pode ser independentemente qualquer um daqueles grupos listados para o grupo Q aqui citado. Além disso, na Fórmula VIII, cada grupo (L) pode ser independentemente selecionado para cada ocorrência, que pode ser igual ou diferente, da listagem de possíveis grupos (L) aqui citados. O componente mesogênico na Fórmula VIII pode ser um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico,

tais como os mesógenos aqui citados, inclusive aqueles que apresentam a seguinte estrutura:



conforme aqui definido. Além disso, na Fórmula VIII, cada "w" pode ser independentemente um número inteiro variando de 1 a 25, e "y" pode ser um número inteiro variando de 2 a 6.

[064] De acordo com várias concretizações dos compostos contendo mesógeno aqui descritos, a estrutura do composto contendo mesógeno, por exemplo, conforme representado nas Fórmulas I-VIII e descritos em detalhes na presente invenção, pode ser projetada para incluir um grupo ligante flexível longo entre uma ou mais porções do composto. Por exemplo, nas várias estruturas dos compostos contendo mesógeno aqui descritos, os grupos ligantes $-(L)_y-$ e/ou $-(L)_w-$ e em certos casos, o grupo $-(L)-$ (por exemplo, quando $-(L)-$ compreende pelo menos 25 ligações lineares) pode ser um grupo ligante flexível longo compreendendo uma sequência linear longa de ligações químicas, variando de 25 a 500 ligações químicas de extensão, entre os dois grupos ligados pelo grupo ligante. Em certas concretizações, o grupo ligante pode compreender uma sequência linear longa de ligações químicas variando de 30 a 500 ligações químicas de extensão entre os dois grupos. Conforme utilizado com referência ao grupo ligante, as ligações químicas na sequência linear entre os grupos ligados pelo grupo ligante podem ser ligações químicas covalentes ou covalentes polares, tais como as σ -ligações covalentes ou covalentes polares e podem também incluir uma ou mais π -ligações (embora as π -ligações não sejam incluídas ao se calcular a extensão de ligações químicas na sequência linear). Além disso, será entendido pelos habilitados na

técnica que o grupo ligante também compreende os átomos intervenientes por meio dos quais a sequência linear de ligações está associada.

[065] Conforme será descrito em detalhes na presente invenção, acredita-se que o um ou mais grupos ligantes flexíveis nos compostos contendo mesógeno aqui descritos conferem certas características desejáveis ao composto e às composições, tais como composições curadas formadas dos mesmos. Por exemplo, embora sem pretender se restringir a nenhuma interpretação, acredita-se que o um ou mais grupos ligantes no composto contendo mesógeno ou seu resíduo podem resultar em composições curadas preparadas com o mesmo, tendo uma estrutura "mais mole". Conforme aqui utilizado, com referência ao caráter de composições curadas, tais como LCPs, camadas, revestimentos, e artigos revestidos preparados com os compostos, o termo "mais mole" refere-se a composições exibindo uma microdureza Fischer tipicamente inferior a 150 Newtons/mm², como, por exemplo, de 0 a 149,9 Newtons/mm². Composições curadas tendo uma estrutura mais mole podem exibir características desejadas ou melhoradas, por exemplo, caráter LC melhorado, desempenho fotocromico melhorado, e desempenho dicróico melhorado. Por exemplo, para composições curadas tais como um polímero, um copolímero ou misturas de (co) polímeros, pode ser desejável ter segmentos ou componentes duros e moles no polímero. O conceito de que polímeros curados podem ser compostos de segmentos ou componentes moles e duros é conhecido no estado da técnica (vide, por exemplo, "Structure Property-Relationship in Polyurethanes", Polyurethane Handbook, G.Oertel, editor, 2a. edição, Hanser Publishers, 1994, p.37-53). Tipicamente, o

segmento ou componente duro inclui uma região cristalina ou semi-cristalina na estrutura polimérica curada, ao passo que o segmento ou componente mole inclui uma região mais amorfa, não-cristalina ou borrachosa. Em certas concretizações, a contribuição da estrutura de um componente ou resíduo de monômero num polímero para a dureza ou maciez do polímero resultante pode ser determinada, por exemplo, medindo-se a microdureza Fischer do polímero curado resultante. As propriedades físicas dos polímeros são derivadas de sua estrutura molecular e determinadas pela escolha de blocos de construção, por exemplo, a escolha de monômero e de outros reagentes, aditivos, a relação de segmentos duros e moles, e as estruturas supramoleculares causadas por interações atômicas entre as cadeias poliméricas. Materiais e métodos para a preparação de polímeros tais como poliuretanos são descritos em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. Edição, 1992, Vol. A21, páginas 665-716.

[066] Por exemplo, nos materiais fotocrômicos e/ou dicróicos e camadas e revestimentos curados aqui descritos, acredita-se que os segmentos ou componentes moles do material polimérico ou camadas e revestimentos curados podem prover um ambiente de solubilização melhorado para o(s) composto(s) fotocrômico(s), fotocrômico-dicróico(s) e/ou dicróico(s), para transitar reversivelmente de um primeiro estado para um segundo estado, enquanto os segmentos ou componentes duros do material ou componente polimérico provê integridade estrutural para o material ou revestimento e/ou para impedir a migração dos compostos transformáveis. Em uma aplicação para materiais fotocrômicos e/ou dicróicos, um balanço de componentes moles e duros no polímero podem alcançar

benefícios desejados de um material, camada ou revestimento curado apropriado, ou seja, um material, camada, ou revestimento que tenha uma microdureza Fischer variando de 0 a 150 Newtons/mm², e que também apresente boas características de resposta fotocromicas e/ou dicróicas. Em outra aplicação, o material fotocromico e/ou dicróico pode estar localizado num material polimérico curado tendo uma microdureza Fischer menor que 60 Newtons/mm², por exemplo, de 0 a 59,9 Newtons/mm², ou alternativamente, de 5 a 25 N/mm², e revestido com ou contido num material polimérico mais duro que proporcione resistência estrutural. Numa outra aplicação, o material fotocromico e/ou dicróico pode já estar presente num material polimérico mole, tal como uma casca polimérica mole, que poderia ser incorporado num revestimento ou material polimérico duro, por exemplo, um material com uma microdureza Fischer maior que 150 Newtons/mm², por exemplo, 200 Newtons/mm², ou ainda maior.

[067] Em outras concretizações, as composições de LC podem ainda compreender um polímero de cristal líquido, por exemplo, um LCP curado. O polímero de cristal líquido pode compreender um resíduo de um primeiro monômero de cristal líquido, onde o resíduo do primeiro monômero de LC é o resíduo do composto contendo mesógeno representado pela estrutura da fórmula I, conforme aqui definido. Em concretizações específicas, o LCP pode ser um copolímero, em que o copolímero compreende o resíduo do composto contendo mesógeno, sendo que o resíduo do composto contendo mesógeno é incorporado ao copolímero, por exemplo, na forma de um resíduo de comonômero. Ou seja, em certas concretizações, o resíduo do composto contendo mesógeno pode ser incorporado à

cadeia principal do copolímero (ou seja, a cadeia principal do resíduo é incorporada completamente pela cadeia principal do copolímero) ou em outras concretizações, o resíduo do composto contendo mesógeno pode ser incorporado pelo copolímero como uma cadeia lateral fora da cadeia principal (por exemplo, o resíduo pode ser ligado à cadeia principal pelo grupo reativo P, com o restante do resíduo sendo uma cadeia lateral da cadeia principal de copolímero). Em várias concretizações, quando o resíduo do composto contendo mesógeno, conforme representado pela Fórmula I, for incorporado pela cadeia principal do copolímero, o grupo X pode ser representado por $-(L)-Q$, P é representado pelo grupo Q, "w" é 1, e "z" é 1.

[068] Métodos sintéticos gerais foram desenvolvidos para sintetizar as matrizes dos compostos contendo mesógeno representados pelas Fórmulas I-VIII. Concretizações representativas de abordagens das estruturas das Fórmulas estão ilustradas nas figuras. Por exemplo, com referência à Figura 1, um composto contendo mesógeno tendo um ligante de cadeia mole com um grupo reativo (grupo hidroxila ou (met)acrilato) pode ser sintetizado através de um processo catalisado com ácido de Lewis ou um processo catalisado com base utilizando caprolactona residual. O composto contendo mesógeno resultante corresponde a uma estrutura representada pela Fórmula II.

[069] Em outra concretização, uma síntese para um composto contendo bi-mesógeno tendo uma estrutura correspondendo à Fórmula V é descrita nas Figuras 2A e 2B. De acordo com essa síntese representativa, uma estrutura tendo um grupo reativo P, onde P é hidroxila ou (met)acrilato, pode

ser prontamente sintetizada de 6-clorohexanol. Com referência às Figuras 3 e 4, compostos contendo bi-mesógeno tendo estruturas correspondentes à Fórmula IV, podem ser sintetizados de ácidos hidroxí carboxílicos de partida, que estão disponíveis no mercado ou preparados no laboratório no momento de uso. De acordo com essas Figuras, a porção bi-mesógeno do composto é incorporada na última porção da via sintética. A Figura 5 ilustra um método para formação de ligação entre grupos hidroxila livres na porção ligante a uma matriz de mesógeno substituído com hidroxí para formar uma estrutura de acordo com a Fórmula IV. Esse método utiliza o processo de acoplamento tipo Mitsunobo para formar ligações na estrutura contendo mesógeno.

[070] Com referência agora à Figura 6, um método sintético para um composto contendo mesógeno representado pela estrutura das Fórmulas VI ou VII. De acordo com esse método sintético, um hidroximesógeno substituído com acrilato pode ser funcionalizado com uma cadeia lateral ligante mole utilizando catálise com ácido de Lewis ou catálise com base (vide, Figura 1), e caprolactona. O grupo terminal hidroxila resultante pode corresponder ao grupo P ou Q ou pode ser também funcionalizado através da conversão uma funcionalidade éster reativo, por exemplo, um éster de acrilato ou metacrilato. Em outro método para cadeias ligantes moles ilustradas na Figura 7, um ligante de policarbonato pode ser sintetizado sob catálise com ácido de Lewis utilizando 1,3-dioxan-2-ona residual. O ligante com terminação hidroxí resultante pode então ser também funcionalizado através da conversão de uma funcionalidade éster reativo, por exemplo, um éster de acrilato ou de metacrilato.

[071] A Figura 8 ilustra um método para um composto contendo mesógeno tendo uma estrutura representada pela Fórmula III. De acordo com este método, um composto contendo mesógeno tendo um grupo funcional reativo P na lateral de mesógeno e um grupo não-reativo R na lateral de grupo ligante mole, é sintetizado utilizando um ligante à base de caprolactona. Com referência agora à figura 9, um método para a síntese de um composto contendo mesógeno representado pela Fórmula IV, onde os grupos ligantes moles derivados de caprolactona estão ligados por um diéster de succinato.

[072] Com referência agora às Figuras 10 e 11, compostos contendo mesógeno tendo estruturas de acordo com a Fórmula VI, podem ser sintetizados com grupos terminais hidroxila protegidos como os éteres de tetrahydro-2H-piranila. De acordo com estratégias sintéticas, o mesógeno é incorporado pela estrutura como etapa final na síntese. Com referência à Figura 12, um método para compostos contendo mesógeno representados pelas Fórmulas VI ou VII, onde a estrutura de mesógeno é flanqueada por dois ligantes moles à base de caprolactona com um grupo reativo P ou Q que são sintetizados. De acordo com a Figura 12, quando o grupo reativo P ou Q for hidroxila, ele pode ser adicionalmente funcionalizado através de esterificação do grupo hidroxila com cloreto de (met)acrilóila para formar uma funcionalidade éster reativo. Com referência à Figura 13, é sintetizada uma estrutura contendo mesógeno tendo grupos reativos múltiplos P, conforme representada pela Fórmula VIII. De acordo com esse método, um composto de poliidroxi é utilizado para estabelecer um ponto de ramificação na estrutura. Deve-se observar que os esquemas sintéticos são apresentados nas

Figuras 1-13 para fins de ilustração somente, não implicando em nenhum método preferido em relação à síntese de compostos contendo mesógeno representados pelas Fórmulas I-VIII. Um habilitado na técnica de síntese orgânica deve reconhecer que vários outros métodos sintéticos são possíveis com base na estrutura do composto alvo contendo mesógeno. Tais métodos sintéticos alternativos estão no escopo da presente descrição.

[073] Em concretizações específicas, o polímero pode ser um copolímero em bloco ou não em bloco, compreendendo o resíduo do composto contendo mesógeno incorporado ao copolímero. Por exemplo, em certas concretizações, o polímero pode ser um copolímero em bloco compreendendo o resíduo do composto contendo mesógeno incorporado ao copolímero, por exemplo, como resíduo incorporado à cadeia principal do copolímero ou como uma cadeia lateral fora da cadeia principal do copolímero. Em certas concretizações, o copolímero em bloco pode compreender blocos duros e blocos moles. De acordo com essas concretizações, o composto contendo mesógeno pode ser incorporado ao bloco duro, ao bloco mole, ou tanto ao bloco duro como ao bloco mole. Em outras concretizações, o composto contendo mesógeno pode ser dissolvido (porém, não incorporado) em um dos blocos do copolímero em bloco, tal como, por exemplo, o bloco duro ou o bloco mole. Em outras concretizações, o polímero pode ser um copolímero não em bloco (ou seja, um copolímero que não possui blocos grandes de resíduos monômero específicos), tal como um copolímero aleatório, um copolímero alternado, copolímeros periódicos, e copolímeros estatísticos. Por exemplo, um ou os dois resíduos comonômero do copolímero pode

ser o composto contendo mesógeno, conforme aqui descrito. A presente invenção também pretende abranger copolímeros de mais de dois tipos diferentes de resíduos comonômero.

[074] De acordo com concretizações específicas, o LCP curado pode ser um polímero "mole" ou "duro", conforme aqui definido. Por exemplo, em certas concretizações o LCP pode ter uma microdureza Fischer menor que 0 a 200 Newtons/mm². Em outras concretizações, o LCP pode ter um número médio de pelo menos 20 ligações entre retículas intra e interfilamento numa cadeia polimérica principal. Ou seja, numa sequência linear numa cadeia polimérica principal, existe pelo menos uma sequência linear de 20 ligações entre uma retícula e a retícula adjacente seguinte. Sem se restringir a nenhuma interpretação, acredita-se que quando as retículas intra ou interfilamento na cadeia polimérica principal de um polímero, tal como um LCP curado aqui descrito, estão muito distantes, por exemplo, em pelo menos 20 ligações, os filamentos poliméricos resultantes são mais flexíveis e o polímero resultante apresenta características "mais moles". Conforme aqui descrito, um polímero com características "moles" pode ser desejável em certas aplicações, tais como aplicações oftálmicas, por exemplo, aplicações fotocrômicas.

[075] Em certas concretizações das composições de LC da presente invenção, as composições de LC podem ainda compreender, além do pelo menos um do composto fotocrômico, o composto dicróico, o composto fotocrômico-dicróico; um material fotossensível, um material não-fotossensível, e um ou mais aditivos. De acordo com essas concretizações, o um ou mais aditivos podem ser um cristal líquido, um aditivo de controle com propriedade de cristal líquido, um material

óptico não-linear, um corante, um promotor de alinhamento, um melhorador cinético, um fotoiniciador, um iniciador térmico, um surfactante, um inibidor de polimerização, um solvente, um estabilizante de luz, um estabilizante térmico, um agente de desmoldagem, um agente de controle reológico, um gelificante, um agente nivelador, um varredor de radicais livres, um agente de acoplamento, um aditivo de controle de desnivelamento, um material polimérico em bloco e não em bloco, ou um promotor de adesão. Conforme aqui utilizado, o termo "compostos fotocromicos" inclui materiais fotocromicos termicamente reversíveis e materiais fotocromicos não termicamente reversíveis, que são geralmente capazes de transitar de um primeiro estado, por exemplo, um "estado incolor" para um segundo estado, por exemplo, um "estado colorido" em resposta à radiação actínica, e retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica e radiação actínica, respectivamente. Conforme aqui utilizado, o termo "fotocromico" significa ter um espectro de absorção para pelo menos uma radiação visível, que varia em resposta à pelo menos uma radiação actínica. Conforme aqui utilizado, "radiação actínica" significa radiação eletromagnética, tal como radiação ultravioleta e visível, capaz de causar uma resposta. Conforme aqui utilizado, o termo "dicróico" significa capaz de absorver um dos dois componentes de pelo menos uma radiação transmitida, polarizados no plano ortogonal, de forma mais intensa que o outro componente. Conforme aqui utilizado, o termo "material fotossensível" inclui materiais que física ou termicamente respondem à radiação eletromagnética, tal como, por exemplo, materiais fosforescentes ou materiais fluorescentes. Conforme aqui

utilizado, o termo "materiais não-fotossensíveis" inclui materiais que não respondem à radiação eletromagnética, tais como corantes fixos ou materiais termocrômicos.

[076] De acordo com algumas concretizações, o composto fotocrômico pode compreender um grupo fotocrômico selecionado de um pirano termicamente ou não-termicamente reversível, um oxazina termicamente ou não-termicamente reversível, ou um fulgida termicamente ou não termicamente reversível. Também estão incluídos materiais fotocrômicos inorgânicos. Conforme aqui utilizado, o termo "não-termicamente reversível" significa adaptado para mudar de um primeiro estado para um segundo estado em resposta à radiação actínica, e retornar para o primeiro estado em resposta à radiação actínica.

[077] Exemplos de piranos fotocrômicos termicamente reversíveis dos quais o composto fotocrômico pode ser selecionado e que podem ser usados em conjunto com várias concretizações aqui descritas, incluem benzopiranos, naftopiranos, por exemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, naftopiranos indeno-fundidos, tais como os descritos na patente americana No. 5.645.767 na coluna 2, linha 16 à coluna 12, linha 57; e naftopiranos heterocíclico-fundidos, tais como os descritos nas patentes americanas Nos. 5.723.072 na coluna 2, linha 27 à coluna 15, linha 55; 5.698.141 na coluna 2, linha 11 à coluna 19, linha 45; 6.153.126 na coluna 2, linha 26 à coluna 8, linha 60; e 6.022.497, na coluna 2, linha 21, à coluna 11, linha 46; espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantopiranos; quinopiranos; fluoroantenopiranos; espiropiranos, como por exemplo, espiro(benzindolino)naftopiranos, espiro(indolino)benzopiranos, espiro(indolino)naftopiranos,

espiro(indolino)quinopiranos, e espiro(indolino)piranos. Exemplos mais específicos de naftopiranos e de substâncias fotocrômicas orgânicas complementares estão descritos na patente americana No. 5.658.501 na coluna 1, linha 64 à coluna 13, linha 17. Espiro(indolino)piranos são também descritos no texto. Techniques in Chemistry, Volume III, "Photochromism", capítulo 3, Glenn h.Brown, editor, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1971.

[078] Exemplos de oxazinas fotocrômicas termicamente reversíveis das quais os compostos fotocrômicos podem ser selecionados e que podem ser usados juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem benzoxazinas, naftoxazinas, e espiro-oxazinas, por exemplo, espiro(indolino)naftoxazinas, espiro(indolino)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolino)piridobenzoxazinas, espiro(benzidolino)naftoxazinas, espiro(indolino)benzoxazinas, espiro(indolino)fluorantenoxazina e espiro(indolino)quinoxazina.

[079] Exemplos de fulgidas fotocrômicas termicamente reversíveis das quais os compostos fotocrômicos podem ser selecionados e que podem ser usadas juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem fulgimidas e as 3-furil e 3-tienil fulgidas e fulgimidas, que são descritas na patente americana 4.931.220 coluna 2, linha 51 à coluna 10, linha 7 e misturas de qualquer um dos materiais/compostos fotocrômicos anteriormente mencionados. Exemplos de compostos fotocrômicos não-termicamente reversíveis dos quais os compostos fotocrômicos podem ser selecionados e que podem ser

usados juntamente com várias concretizações aqui descritas, incluem os compostos fotocrômicos descritos na publicação de pedido de patente americana 2005/0004361 parágrafos [0314] a [0317].

[080] Em certas concretizações, o composto fotocrômico pode ser um composto fotocrômico inorgânico. Exemplos incluem cristalitos de haleto de prata, haleto de cádmio e/ou haleto de cobre. Outros exemplos de materiais fotocrômicos inorgânicos podem ser preparados mediante a adição de európio (II) e/ou cério(II) a um vidro mineral, tal como vidros de soda-cal-sílica. De acordo com uma concretização, os materiais fotocrômicos inorgânicos podem ser adicionados a vidro fundido e formados em partículas que são incorporadas nas composições da presente descrição para formar micropartículas compreendendo tais particulados. Os particulados de vidro podem ser formados através de qualquer número de vários métodos conhecidos no estado da técnica. Materiais fotocrômicos inorgânicos apropriados são também descritos em Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5a. Edição, volume 6, páginas 322-325.

[081] Outras concretizações das composições podem compreender um material fotossensível, incluindo corantes luminescentes, tais como um corante fosforescente ou um corante fluorescente. Conforme é conhecido no estado da técnica, após ativação os corantes fosforescentes e os corantes fluorescentes emitem radiação visível quando um átomo ou molécula passa de um estado eletrônico mais alto para um mais baixo. Uma diferença entre os dois tipos de corante é que a emissão de luminescência após exposição à radiação de corante fluorescente ocorre mais rápido do que a

de um corante fosforescente.

[082] Corantes fluorescentes conhecidos no estado da técnica podem ser usados como materiais fotossensíveis em várias concretizações da presente invenção. Para uma relação de vários corantes fluorescentes, vide Haugland, R.P. Molecular Probes Handbook for Fluorescent Probes and Research Chemicals, 6a. edição, 1996. Exemplos de corantes fluorescentes incluem antracenos, tetracenos, pentacenos, rodaminas, benzofenonas, cumarinas, fluoresceínas, perilenos, e suas misturas.

[083] Corantes fosforescentes conhecidos no estado da técnica podem ser usados como materiais fotossensíveis em várias concretizações da presente invenção. Exemplos apropriados de corantes fosforescentes incluem complexos metal-ligantes tais como tris(2-fenilpiridino)irídio $[\text{Ir}(\text{ppi})_3]$ e 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H,23H-porfirino platina(II) $[\text{PtOEP}]$; e corantes orgânicos tais como eosina (2',4',5',7'-tetrabromofluoresceína), 2,2'-bipiridina e ertrósina (2',4',5',7'-tetraiodofluoresceína).

[084] Exemplos de materiais não-fotossensíveis apropriados para uso nas composições da presente invenção incluem corantes fixos. Exemplos de corantes fixos podem incluir corantes de nitrobenzeno, corantes azo, corantes de antraquinona, corantes de naftoquinona, corantes de benzoquinona, corantes de fenotiazina, corantes indigóides, corantes de xanteno, corantes de feantridina, corantes de ftalocianina e corantes derivados de triarilmetano. Esses corantes fixos podem ser usados isoladamente ou como misturas com outros corantes fixos ou outros compostos cromofóricos (tais como compostos fotocromáticos).

[085] Exemplos apropriados de corantes utilizados com outros agentes químicos adequados para o preparo de materiais fotocrômicos incluem fenilmetanos e fluoranos substituídos, tais como 3,3'-dimetoxifluorano (amarelo); 3-cloro-6-fenilaminofluorano (laranja); 3-dietilamino-6-metil-7-clorofluorano (vermelho escarlata); 3-dietil-7,8-benzofluorano (rosa); lactona violeta cristal (azul); 3,3',3"-tris(p-dimetilaminofenil)ftalida (azul purpúreo); lactona verde malaquita (verde); 3,3-bis(pdimetilaminofenil)ftalida (verde); 3-dietilamino-6-metil-7-fenilaminofluorano (preto), indolil ftalidas, espiropiranos, cumarinas, fulgidas, etc. Além disso, materiais termocrômicos podem também incluir cristais líquidos colestéricos e misturas de cristais líquidos colestéricos, e cristais líquidos nemáticos.

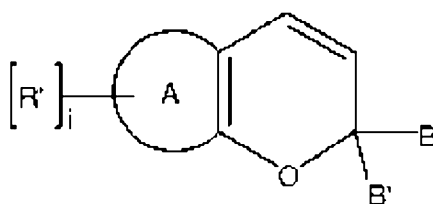
[086] De acordo com uma concretização específica, o composto fotocrômico pode compreender pelo menos dois grupos fotocrômicos, onde os grupos fotocrômicos são ligados um ao outro através de substituintes de grupo ligante em grupos fotocrômicos individuais. Por exemplo, os grupos fotocrômicos podem ser grupos fotocrômicos polimerizáveis ou grupos fotocrômicos, adaptados para serem compatíveis com um material hospedeiro ("grupo fotocrômico compatibilizado").

[087] Exemplos de grupos fotocrômicos polimerizáveis que podem ser selecionados e que são úteis juntamente com várias concretizações aqui descritas, são descritos na patente americana 6.113.814, coluna 2, linha 24 à coluna 22, linha 7. Exemplos de grupos fotocrômicos compatibilizados que podem ser selecionados e que são úteis juntamente com várias concretizações aqui descritas são descritos na patente

americana No. 6.555.028, coluna 2, linha 40 à coluna 24, linha 56.

[088] Outros grupos fotocrômicos apropriados e grupos fotocrômicos complementares são descritos nas patentes americanas Nos. 6.080.338 na coluna 2, linha 21 à coluna 14, linha 43; 6.136.968, coluna 2, linha 43 à coluna 20, linha 67; 6.296.785, na coluna 2, linha 47 à coluna 31, linha 5; 6.348.604, na coluna 3, linha 26 à coluna 17, linha 15; 6.353.102, na coluna 1, linha 62 à coluna 11, linha 64; e 6.630.597 na coluna 2, linha 16 à coluna 16, linha 23.

[089] Conforme acima citado, em certas concretizações, o composto fotocrômico pode ser um pirano fotocrômico. De acordo com essas concretizações, o composto fotocrômico pode ser representado pela Fórmula IX:



(IX)

[090] Com referência à Fórmula IX, A é anel aromático substituído ou não substituído ou um anel aromático fundido substituído ou não substituído de nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto fundido com indeno, nafto fundido com heterocíclico, e benzo fundido com heterocíclico. De acordo com essas concretizações, os substituintes possíveis no anel aromático ou aromáticofundido são descritos nas patentes americanas 5,458,814; 5,466,398; 5,514,817; 5,573,712; 5,578,252; 5,637,262; 5,650,098; 5,651,923; 5,698,141; 5,723,072;

5,891,368; 6,022,495; 6,022,497; 6,106,744; 6,149,841; 6,248,264; 6,348,604; 6,736,998; 7,094,368, 7,262,295 and 7,320,826. De acordo com a Fórmula IX, "i" pode ser o número de substituinte(s) R' ligados ao anel A, e pode variar de 0 a 10. Além disso, com referência à Fórmula IX, B e B' podem, cada qual, independentemente representar um grupo selecionado de:

um grupo metalocenila (tais como os descritos na publicação de pedido de patente americana No. 2007/0278460 no parágrafo [0008] a [0036]);

um grupo arila que é monosubstituído com um substituinte reativo ou um substituinte compatibilizante (tais como os descritos na publica de pedido de patente americana No. 2007/0278460 no parágrafo [0037] a [0059]);

9-julolidinila, um grupo arila não substituído, mono, di- ou trisubstituído selecionado de fenila e naftila, um grupo heteroaromático não substituído, mono ou disubstituído selecionado de piridila, furanila, benzofuran-2-ila, benzofuran-3-ila, tienila, benzotien-2-ila, benzotien-3-ila, dibenzofuranila, dibenzotienila, carbazoíla, carbazoíla, benzopiridila, indolinila e fluorenila, onde os substituintes arila e heteroaromático são, cada qual, independentemente hidroxil, arila, mono ou dialcoxilarila (C₁-C₁₂), mono ou dialquilarila (C₁-C₁₂), haloarila, cicloalquilarila C₃-C₇, cicloalquila C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇, cicloalquiloxi (C₃-C₇)alquila (C₁-C₁₂), cicloalquiloxi C₃-C₇ alcoxi (C₁-C₁₂), arilalquila (C₁-C₁₂), aril-alcoxi (C₁-C₁₂), ariloxi, ariloxialquila (C₁-C₁₂), ariloxi-alcoxi (C₁-C₁₂), mono ou dialquilaril(C₁-C₁₂)alquila (C₁-C₁₂), mono ou dialcoxilaril(C₁-C₁₂)alquila (C₁-C₁₂), mono ou dialquilaril(C₁-C₁₂)alcoxi(C₁-

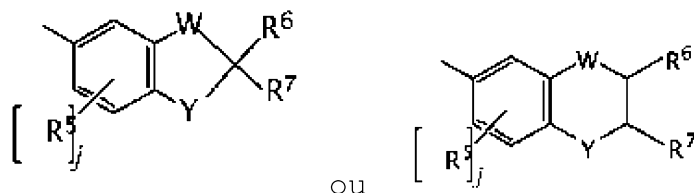
C₁₂), mono ou dialcoxiaril(C₁-C₁₂)alcoxi(C₁-C₁₂), amino, mono ou dialquilamino (C₁-C₁₂), diarilamino, piperazino, N-alkuilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidino, alquila C₁-C₁₂, haloalquila C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, monoalcoxi (C₁-C₁₂)alquila (C₁-C₁₂), acriloxi, metacriloxi, halogênio ou -C(=O)R¹, onde R¹ representa um grupo, tal como -OR², -N(R³)R⁴, piperidino ou morfolino, onde R² representa um grupo, tal como alila, alquila C₁-C₆, fenila, fenila substituído com monoalquila (C₁-C₆), fenila substituído com monoalcoxi (C₁-C₆), fenilalquila (C₁-C₃), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalquila(C₁-C₆), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalcoxi(C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆ alquila(C₂-C₄) ou haloalquila C₁-C₆, e R³ e R⁴ cada qual independentemente, representa um grupo, tal como alquila C₁-C₆, cicloalquila C₅-C₇ ou um fenila substituído ou não substituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual, independentemente alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-C₆;

um grupo não substituído ou mono-substituído selecionado de pirazolila, imidazolila, pirazolinila, imidazolinila, pirrolidino, fenotiazinila, fenoxazinila, fenazinila e acridinila, onde ditos substituintes são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenila ou halogênio;

um fenila 4-substituído, o substituinte sendo um resíduo ácido dicarboxílico ou seu derivado, um resíduo diamina ou seu derivado, um resíduo aminoálcool ou seu derivado, um resíduo poliol ou seu derivado, -(CH₂)-, -(CH₂)_k- ou -[O-(CH₂)_k]_q-, onde "k" representa um número inteiro

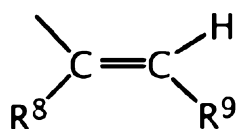
variando de 2 a 6, e "q" representa um número inteiro variando de 1 a 50, e sendo que o substituinte é conectado a um grupo arila de outro material fotocrômico;

um grupo representado por:



onde W representa um grupo, tal como $-\text{CH}_2-$ ou oxigênio; Y representa um grupo, tal como oxigênio ou nitrogênio substituído, contanto que quando Y representar um nitrogênio substituído, W represente $-\text{CH}_2-$, os substituintes de nitrogênio substituído sendo hidrogênio, alquila $\text{C}_1\text{-C}_2$ ou acila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; cada R^5 independentemente representa um grupo, tal como alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, hidroxí ou halogênio; R^6 e R^7 , cada qual independentemente representam um grupo, tal como hidrogênio ou alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; e "j" representa um número inteiro variando de 0 a 2; ou

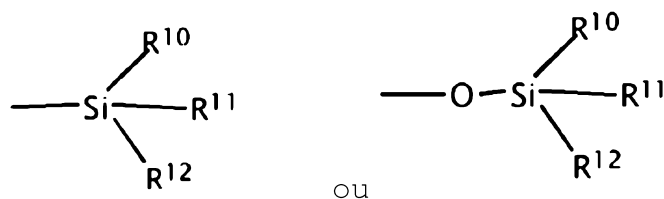
um grupo representado por:



onde R^8 representa um grupo, tal como hidrogênio ou alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ e R^9 representa um grupo, tal como um naftila, fenila, furanila ou tienila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes naftila, fenila, furenila e tienila são, cada qual, independentemente alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou halogênio. Alternativamente, B e B' podem representar grupos que, juntos, formam um fluoren-9-ilideno ou fluoren-9-ilideno mono ou disubstituído, cada um de ditos substituintes fluoren-9-ilideno sendo independentemente alquila $\text{C}_1\text{-C}_{12}$,

alcoxi C₁-C₁₂ ou halogênio.

[091] Além disso, com referência à Fórmula IX, R' pode ser um substituinte num anel na fórmula IX, onde se R' for um substituinte num carbono com hibridização sp³, cada R' podendo ser independentemente selecionado de um grupo metalocenila; um substituinte reativo ou um substituinte compatibilizante; perhaloalquila (C₁-C₁₀), um perhaloalquenila (C₂-C₁₀), um perhaloalquinila (C₃-C₁₀), um perhaloalcoxi (C₁-C₁₀), ou um perhalocicloalquila (C₃-C₁₀); um grupo representado por -O(CH₂)_a(CJ₂)_bCK₃, onde K é um halogênio, J é hidrogênio ou halogênio, "a" é um número inteiro variando de 1 a 10, e "b" é um número inteiro variando de 1 a 10; um grupo contendo silício representado por um de



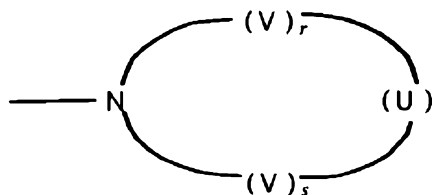
onde R¹⁰, R¹¹ e R¹² são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₁₀, alcoxi C₁-C₁₀ ou fenila; hidrogênio, hidroxila, alquila C₁-C₆, cloro, fluoro, cicloalquila C₃-C₇, alila ou haloalquila C₁-C₆; morfolino, piperidino, pirrolidino, um amino não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes amino são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₆, fenila, benzila ou naftila; um grupo arila não substituído, mono, di ou trisubstituído, selecionado de fenila, naftila, benzila, fenantrila, pirenila, quinolila, isoquinolila, benzofuranila, tienila, benzotienila, dibenzofuranila, dibenzotienila, carbozilila ou indolila, onde os substituintes do grupo arila são, cada qual independentemente, halogênio, alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-C₆; -

$C(=O)R^{13}$, onde R^{13} é hidrogênio, hidroxí, alquila C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , amino, mono ou dialquilamino (C_1-C_6), morfolino, piperidino, pirrolidino, um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, um fenoxi não substituído, mono ou disubstituído, um fenilamino não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila, naftila, fenoxi e fenilamino são, cada qual, independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; $-OR^{14}$, onde R^{14} é alquila C_1-C_6 , fenilalquila (C_1-C_3), fenilalquila (C_1-C_3) substituído com mono monoalquila (C_1-C_6), fenilalquila (C_1-C_3) substituído com monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi C_1-C_6 alquila (C_2-C_4), cicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila (C_3-C_7) substituído com monoalquila (C_1-C_4), cloroalquila C_1-C_6 , fluoroalquila C_1-C_8 , alila ou acila C_1-C_6 , $-CH(R^{15})R^{16}$, onde R^{15} é hidrogênio ou alquila C_1-C_3 e R^{16} é $-CN$, $-CF_3$, ou $-COOR^{17}$, onde R^{17} é hidrogênio ou alquila C_1-C_3 , ou $-C(=O)R^{18}$ onde R^{18} é hidrogênio, alquila C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , amino, mono ou dialquilamino (C_1-C_6), um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, um fenoxi não substituído, mono ou disubstituído, ou um fenilamino não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila, naftila, fenoxi e fenilamino são, cada qual, independentemente alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; um fenila 4-substituído, o substituinte sendo um resíduo ácido dicarboxílico ou seu derivado, um resíduo aminoálcool ou seu derivado, um resíduo poliol ou seu derivado, $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_k-$, ou $-[O-(CH_2)_k]_q-$, onde "k" é um número inteiro variando de 2 a 6, e "q" é um número inteiro variando de 1 a 50, e sendo que o substituinte está conectado a um grupo arila em outro material fotocrômico; $-CH(R^{19})_2$, onde R^{19} é $-CN$ ou $-COOR^{20}$, onde R^{20} é

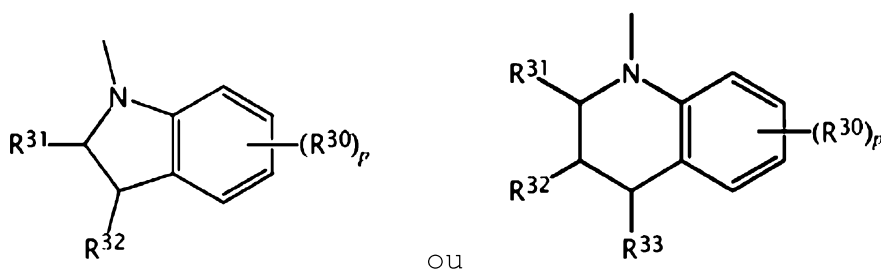
hidrogênio, alquila C₁-C₆, cicloalquila C₃-C₇, fenilalquila (C₁-C₃), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalquila (C₁-C₆), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalcoxi (C₁-C₆), ou um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila e naftila são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-C₆; -CH(R²¹)R²², onde R²¹ é hidrogênio, alquila C₁-C₆ ou um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila e naftila são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-C₆, e R²² é -C(=O)OR²³, -C(=O)R²⁴ ou -CH₂OR²⁵, onde R²³ é hidrogênio, alquila C₁-C₆, cicloalquila C₃-C₇, fenilalquila (C₁-C₃), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalquila (C₁-C₆), fenilalquila (C₁-C₃) substituído com monoalcoxi (C₁-C₆), ou um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído onde ditos substituintes fenila e naftila são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-C₆, R²⁴ é hidrogênio, alquila C₁-C₆, amino, monoalquilamino (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆), fenilamino, difenilamino, fenilamino substituído com mono ou dialquila (C₁-C₆), fenilamino substituído com mono ou dialquila (C₁-C₆), fenilamino substituído com mono ou dialcoxi (C₁-C₆), fenilamino substituído com di(mono ou dialquila (C₁-C₆), fenilamino substituído com di(mono ou dialquila (C₁-C₆), fenilamino substituído com (mono- ou dialcoxi (C₁-C₆), fenilamino substituído com di(mono ou dialquila (C₁-C₆), fenilamino substituído com di(mono ou dialcoxi (C₁-C₆), morfolino, piperidino ou um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila ou naftila são, cada qual independentemente, alquila C₁-C₆ ou alcoxi C₁-

C_6 , e R^{25} é hidrogênio, $-C(=O)R^{23}$, alquila C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_3 alquila (C_1-C_6), fenilalquila (C_1-C_6), fenilalquila (C_1-C_6) substituído com monoalcoxi, ou um fenila ou naftila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila ou naftila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; ou dois grupos R' no mesmo átomo formam, juntos, um grupo oxo, um grupo espiro-carboxílico contendo de 3 a 6 átomos de carbono ou um grupo espiro-heterocíclico contendo de 1 a 2 átomos de oxigênio e de 3 a 6 átomos de carbono incluindo o átomo de espirocarbono, ditos grupos espiro-carboxílicos e espiro-heterocíclicos sendo anelados com 0, 1 ou 2 anéis de benzeno; ou onde R' é um carbono substituinte ou com hibridização sp^2 , cada R' pode ser independentemente hidrogênio; alquila C_1-C_6 ; cloro; fluoro; bromo; cicloalquila C_3-C_7 ; um fenila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual, independentemente alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; $-OR^{26}$ ou $-OC(=O)R^{26}$ onde R^{26} é hidrogênio, amina, alquilenoglicol, polialquilenoglicol, alquila C_1-C_6 , fenilalquila (C_1-C_3), fenilalquila (C_1-C_3) substituído com monoalquila (C_1-C_6), fenilalquila (C_1-C_3) substituído com monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6) alquila (C_2-C_4), cicloalquila C_3-C_7 , cicloalquila C_3-C_7 substituído com monoalquila (C_1-C_4), ou um fenila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; um substituinte reativo ou um substituinte compatibilizante; um fenila 4-substituído, dito substituinte fenila sendo um resíduo ácido dicarboxílico ou seu derivado, um resíduo diamina ou derivado do mesmo, um resíduo aminoálcool ou seu derivado, um resíduo poliol ou seu

derivado, $-(CH_2)-$, $-(CH_2)_k-$ ou $[O-(CH_2)_k]_q-$, onde "k" é um número inteiro variando de 2 a 6, e "q" é um número inteiro variando de 1 a 50, e sendo que o substituinte é conectado a um grupo arila em outro material fotocrômico; $-N(R^{27})R^{28}$, onde R^{27} e R^{28} são cada qual independentemente hidrogênio, alquila C_1-C_8 , fenila, fatila, furanila, benzofuran-2-ila, benzofuran-3-ila, tienila, benzotien-2-ila, benzotien-3-ila, dibenzofuranila, dibenzotienila, benzopiridila, fluorenila, alquilarila C_1-C_8 , cicloalquila C_3-C_8 , bicicloalquila C_4-C_{16} , tricicloalquila C_5-C_{20} , ou alcoxi C_1-C_{20} alquila (C_1-C_6), ou R^{27} e R^{28} unem-se ao átomo de nitrogênio para formar um anel heterobicycloalquila C_3-C_{20} ou um anel heterotricicloalquila C_4-C_{20} ; um anel contendo nitrogênio representado por:



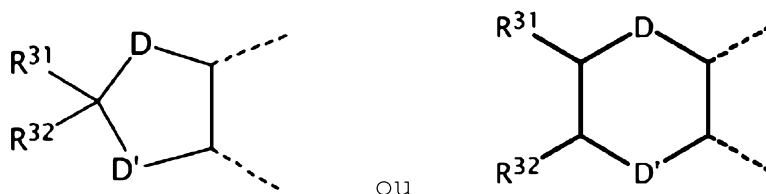
onde cada $-V-$ é independentemente selecionado para cada ocorrência, de $-CH_2-$, $-CH(R^{29})-$, $-C(R^{29})_2-$, $-CH(arila)-$, $-C(arila)_2$, e $-C(R^{29})(arila)-$, onde cada R^{29} é independentemente alquila C_1-C_6 e cada arila é independentemente fenila ou naftila; $-U-$ é $-V-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-N(R^{29})-$, ou $-N(arila)-$; "s" é um número inteiro variando de 1 a 3; e "r" é um número inteiro variando de 0 a 3, contanto que se "r" for 0, então $-U-$ é igual à $-V-$; um grupo representado por:



onde cada R^{30} é independentemente alquila C_1-C_6 , alcoxí C_1-C_6 , fluoro ou cloro; R^{31} , R^{32} e R^{33} são, cada qual independentemente, hidrogênio, alquila C_1-C_6 , fenila ou naftila, ou R^{31} e R^{32} juntos formam um anel de 5 a 8 átomos de carbono; e "p" é um número inteiro variando de 0 a 3; ou uma amina espirobicíclica C_4-C_{18} substituída ou não substituída ou um amina espirotríclica C_4-C_{18} substituída ou não substituída, onde ditos substituintes são, cada qual independentemente, arila, alquila C_1-C_6 , alcoxí C_1-C_6 , ou fenilalquila (C_1-C_6);

ou R' pode ser um grupo metalocenila; perfluoroalquila ou perfluoroalcoxí; $-C(=O)R^{34}$ ou $-SO_2R^{34}$, onde cada R^{34} é independentemente hidrogênio, alquila C_1-C_6 , $-OR^{35}$, ou $-NR^{36}R^{37}$, onde R^{35} , R^{36} e R^{37} são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 , cicloalquila C_5-C_7 , alquilenoglicol, polialquilenoglicol ou um fenila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxí C_1-C_6 ; $-C(=C(R^{38})_2R^{39})$; onde cada R^{38} é independentemente $-C(=O)R^{34}$, $-OR^{35}$, $-OC(=O)R^{35}$, $-NR^{36}R^{37}$, onde cada R^{38} é independentemente $-C(=O)R^{34}$, $-OR^{35}$, $-OC(=O)R^{35}$, hidrogênio, halogênio, ciano, alquila C_1-C_6 , cicloalquila C_5-C_7 , alquilenoglicol, polialquilenoglicol, ou um fenila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxí C_1-C_6 , e R^{39} é hidrogênio, alquila C_1-C_6 , cicloalquila C_5-C_7 , alquilenoglicol, polialquilenoglicol, ou um fenila não substituído, mono ou disubstituído, onde ditos substituintes fenila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxí C_1-C_6 ; ou $-C\equiv CR^{40}$, ou $-C\equiv N$, onde R^{40} é $-C(=O)R^{34}$,

hidrogênio, alquila C_1-C_6 , cicloalquila C_5-C_7 , ou um fenila não substituído, substituído ou disubstituído, sendo que ditos substituintes fenila são, cada qual independentemente, alquila C_1-C_6 ou alcoxi C_1-C_6 ; ou pelo menos um par de grupos R' adjacentes formam, juntos, um grupo representado por:



onde D e D' são, cada qual independentemente, oxigênio ou o grupo $-NR^{27}-$; ou dois grupos R' em átomos adjacentes unem-se para formar um grupo fundido aromático ou heteroaromático, dito grupo fundido sendo benzo, indeno, diidronaftaleno, indol, benzofurano, benzopirano, ou tianaftaleno.

[092] Em outras concretizações, as composições de LC da presente descrição podem compreender um composto dicróico. Compostos dicróicos apropriados são descritos em detalhes na patente 7.097.303, coluna 7, linhas 6 a 60. Outros exemplos de compostos dicróicos convencionais adequados incluem azometinas, indigóides, tioindigóides, indanos, corantes quinoftalônicos, perilenos, ftaloperinas, tifenodioxazinas, indoloquinoxalinas, imidazo-triazinas, tetrazinas, corantes azo e (poli)azo, benzoquinonas, naftoquinonas, antraquinonas e poli(antraquinonas), antropirimidinonas, iodo e iodatos. Em outra concretização, o material dicróico pode ser um composto dicróico polimerizável. Ou seja, de acordo com a presente invenção, o material dicróico pode compreender pelo menos um grupo capaz de ser polimerizado (ou seja, um "grupo polimerizável" ou "grupo reativo"). Por exemplo, em uma concretização, o pelo menos um composto dicróico pode ter

pelo menos um substituinte alcoxi, polialcoxi, alquila, ou polialquila terminado com pelo menos um grupo polimerizável. Conforme aqui utilizado, o termo "dicróico" significa capaz de absorver um de dois componentes de pelo menos uma radiação transmitida, polimerizados no plano ortogonal, de forma mais intensa que o outro. Conforme aqui utilizado, os termos "polarizar linearmente" ou "polarização linear" significam confinar as vibrações do vetor elétrico de ondas luminosas numa única direção. Consequentemente, corantes dicróicos são capazes de absorver um de dois componentes de radiação transmitida polarizados no plano ortogonal, de forma mais intensa que o outro componente, resultando assim em polarização linear da radiação transmitida. Porém, embora os corantes dicróicos sejam capazes de preferencialmente absorver um de dois componentes de radiação transmitida polarizados no plano ortogonal, se as moléculas do corante dicróico não estiverem alinhadas, nenhuma polarização linear em rede ("net linear polarization") de radiação transmitida será atingida. Ou seja, devido ao posicionamento aleatório das moléculas do corante dicróico, a absorção seletiva por moléculas individuais pode cancelar uma à outra, de forma que nenhum efeito de polarização completa ou em rede será obtido. Ou seja, é geralmente necessário alinhar as moléculas do corante dicróico para se atingir uma polarização linear em rede. Um meio de alinhamento, tal como o descrito na publicação de pedido de patente americana 2005/0003107 nos parágrafos [0008] a [0126] pode ser utilizado para facilitar o posicionamento de um corante opticamente anisotrópico, tal como um corante dicróico, obtendo-se assim uma propriedade ou efeito óptico desejado.

[093] Outras concretizações ainda das composições de LC podem compreender um composto fotocrômico-dicróico. Conforme aqui utilizado, o termo "fotocrômico-dicróico" significa exibir propriedades tanto fotocrômicas como dicróicas (ou seja, linearmente polarizante) sob certas condições, propriedades estas que são pelo menos detectáveis por instrumentação. Consequentemente, "compostos fotocrômicos-dicróicos" são compostos que exibem propriedades tanto fotocrômicas como dicróicas (ou seja, linearmente polarizante) sob certas condições, propriedades estas que são pelo menos detectáveis por instrumentação. Assim, os compostos fotocrômicos-dicróicos possuem um espectro de absorção para pelo menos uma radiação visível, que varia em resposta à pelo menos uma radiação actínica e que são capazes de absorver um de dois componentes polarizados no plano ortogonal de pelo menos uma radiação transmitida, de forma mais intensa que o outro. Adicionalmente, como ocorre com os compostos convencionais fotocrômicos discutidos acima, os compostos fotocrômicos-dicróicos aqui descritos podem ser termicamente reversíveis. Ou seja, os compostos fotocrômicos-dicróicos podem mudar de um primeiro estado para um segundo estado, em resposta à radiação actínica e retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica.

[094] Além disso, de acordo com várias concretizações aqui descritas, o material contendo mesógeno pode ser adaptado para permitir que o pelo menos um composto fotocrômico, composto dicróico, ou composto fotocrômico-dicróico mude de um primeiro estado para o segundo estado, a uma velocidade desejada. De forma geral, os compostos fotocrômicos/dicróicos convencionais podem passar por uma

transformação de uma forma isomérica para outra em resposta à radiação actínica, com cada forma isomérica tendo um espectro de absorção e/ou polarização característico. O composto fotocrômico, composto dicróico ou compostos fotocrômicos-dicróicos, de acordo com várias concretizações aqui descritas passam por uma transformação isomérica similar. A taxa ou velocidade na qual essa transformação isomérica (e a transformação reversa) ocorre depende, em parte, das propriedades da camada curada compreendendo o composto contendo mesógeno que envolve o composto fotocrômico, composto dicróico ou composto fotocrômico-dicróico (ou seja, o "hospedeiro"). Os inventores acreditam que a taxa de transformação do(s) composto(s) fotocrômico(s)/dicróico(s) dependerá, em parte, da flexibilidade dos segmentos de cadeia do hospedeiro, ou seja, da mobilidade ou viscosidade dos segmentos de cadeia do hospedeiro. Acredita-se, especialmente, que a taxa de transformação do composto fotocrômico, composto dicróico, ou composto fotocrômico-dicróico será geralmente mais rápida em hospedeiros com segmentos de cadeia flexível do que em hospedeiros com segmentos de cadeia duros ou rígidos. Portanto, de acordo com certas concretizações aqui descritas, em que a camada pelo menos parcial compreendendo uma composição compreendendo o composto contendo mesógeno é um hospedeiro, a composição pode ser adaptada para permitir que o composto fotocrômico, composto dicróico, ou composto fotocrômico-dicróico se transforme entre vários estados isoméricos a taxas desejadas. Por exemplo, a composição pode ser adaptada ajustando-se um ou mais do peso molecular e da densidade da retícula do composto contendo mesógeno ou seu

resíduo.

[095] Por exemplo, de acordo com várias concretizações aqui descritas, o pelo menos um composto fotocrômico-dicróico pode ter um primeiro estado tendo um primeiro espectro de absorção, um segundo estado tendo um segundo espectro de absorção que é diferente do primeiro espectro de absorção, e pode ser adaptado para mudar do primeiro estado para o segundo estado, em resposta à pelo menos uma radiação actínica e retornar para o primeiro estado em resposta à energia térmica. Além disso, o composto fotocrômico-dicróico pode ser dicróico (ou seja, linearmente polarizante) em um ou ambos do primeiro estado e do segundo estado. Por exemplo, embora não seja necessário, o composto fotocrômico-dicróico pode ser linearmente polarizante num estado ativado e não polarizante no estado branqueado(colorido) ou desbotado (descolorido) (ou seja, não ativado). Conforme aqui utilizado, o termo "estado ativado" refere-se ao composto fotocrômico-dicróico quando exposto à radiação actínica suficiente para fazer com que a pelo menos uma porção do composto fotocrômico-dicróico mude de um primeiro estado para um segundo estado. Além disso, embora não seja necessário, o composto fotocrômico-dicróico pode ser dicróico tanto no primeiro como no segundo estado. Por exemplo, o composto fotocrômico-dicróico pode linearmente polarizar radiação visível, tanto no estado ativado como no estado branqueado. Além disso, o composto fotocrômico-dicróico pode linearmente polarizar radiação visível num estado ativado, e pode linearmente polarizar radiação UV no estado branqueado. Exemplos de compostos fotocrômicos-dicróicos apropriados que podem ser incluídos nas composições LC aqui descritas incluem

as descritas na publicação de pedido de patente americana 2005/0012998 parágrafos [0089] a [0339]. Além disso, uma estrutura geral para certos compostos fotocrômicos dicróicos é apresentada na patente americana No. 7.342.112 na coluna 5, linha 35 à coluna 31, linha 3 e Tabela V, colunas 97-102.

[096] Por exemplo, é previsto que os compostos fotocrômicos e/ou os compostos fotocrômicos-dicróicos aqui descritos possam ser utilizados isoladamente ou juntamente com outro composto fotocrômico orgânico convencional (conforme acima discutido), em quantidades ou relações tais que as composições LC às quais os compostos fotocrômicos ou fotocrômicos-dicróicos são incorporados, ou nas quais as composições LC são aplicadas (por exemplo, o substrato), podem exibir uma cor ou cores desejadas, seja num estado ativado ou num estado "branqueado". Assim, a quantidade dos compostos fotocrômicos ou fotocrômicos-dicróicos utilizados não é crítica, contanto que uma quantidade suficiente esteja presente para produzir um efeito fotocrômico desejado. Conforme aqui utilizado, o termo "quantidade fotocrômica" refere-se à quantidade do composto fotocrômico ou fotocrômico-dicróico necessária para produzir o efeito fotocrômico desejado.

[097] As composições LC e outros artigos de acordo com várias concretizações aqui descritas, podem compreender qualquer quantidade do composto fotocrômico, composto dicróico e/ou fotocrômico-dicróico necessária para se obter as propriedades ópticas necessárias, tais como propriedades fotocrômicas e propriedades dicróicas.

[098] De acordo com concretizações específicas das composições LC, as composições podem ainda compreender um

aditivo selecionado de um cristal líquido, um agente de controle de propriedade de cristal líquido, um material óptico linear, um corante, um promotor de alinhamento, um melhorador cinético, um fotoiniciador, um iniciador térmico, um surfactante, um inibidor de polimerização, um solvente, um estabilizante de luz (tal como absorventes de luz ultravioleta e estabilizantes de luz tais como os estabilizantes de luz de amina impedida (HALS)), um estabilizante térmico, um agente de desmoldagem, um agente de controle reológico, um gelificante, um agente nivelador (tal como um surfactante), um varredor de radicais livres, ou um promotor de adesão (tal como diacrilato de hexano diol e agentes de acoplamento).

[099] Materiais de cristal líquido aqui utilizados podem ser selecionados de polímeros de cristal líquido, pré-polímeros de cristal líquido, e monômeros de cristal líquido. Conforme aqui utilizado, o termo "pré-polímero" significa materiais parcialmente polimerizados.

[100] Monômeros de cristal líquido adequados para uso juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem monômeros de cristal líquido monofuncionais, bem como multifuncionais. Além disso, de acordo com várias concretizações aqui descritas, o monômero de cristal líquido pode ser um monômero de cristal líquido reticulável, e pode ainda ser um monômero de cristal líquido fotorreticulável. Conforme aqui utilizado, o termo "fotorreticulável" significa um material, tal como um monômero, um pré-polímero ou um polímero, que pode ser reticulado mediante exposição à radiação actínica.

[101] Exemplos de monômeros de cristal líquido

reticuláveis apropriados para uso de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem monômeros de cristal líquido tendo grupos funcionais selecionados de acrilatos, metacrilatos, alila, alil éteres, alcinos, amino, anidridos, epóxidos, hidróxidos, isocianatos, isocianatos em bloco, siloxanos, tiocianatos, tióis, uréia, vinila, vinil éteres, e suas misturas. Exemplos de monômeros de cristal líquido fotorreticuláveis, apropriados para uso de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem monômeros de cristal líquido tendo grupos funcionais selecionados de acrilatos, metacrilatos, alcinos, epóxidos, tióis, e suas misturas. Outros grupos funcionais reticuláveis apropriados são conhecidos no estado da técnica.

[102] Polímeros e pré-polímeros de cristal líquido que são apropriados para uso juntamente com várias concretizações aqui descritas, incluem polímeros e pré-polímero de cristal líquido termotrópico, bem como polímeros e pré-polímeros de cristal líquido liotrópico. Além disso, os polímeros e pré-polímeros de cristal líquido podem ser os polímeros e pré-polímeros de cadeia principal ou os polímeros e pré-polímeros de cadeia lateral, Adicionalmente, de acordo com várias concretizações da invenção, o polímero ou pré-polímero de cristal líquido pode ser reticulável, podendo ainda ser fotorreticulável.

[103] Exemplos de polímeros e pré-polímeros de cristal líquido apropriados que são apropriados para uso de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem polímeros e pré-polímeros de cadeia principal e de cadeia lateral, tendo grupos funcionais selecionados de acrilatos, metacrilatos, alila, alil éteres, alcinos, amino, anidridos, epóxidos,

hidróxidos, isocianatos, isocianatos em bloco, siloxanos, tiocianatos, tióis, uréia, vinila, vinil éteres, e suas misturas. Exemplos de polímeros e pré-polímeros de cristal líquido fotorreticuláveis apropriados para uso de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem os polímeros e pré-polímeros que possuem grupos funcionais selecionados de acrilatos, metacrilatos, alcinos, epóxidos, tióis e suas misturas.

[104] Em certas concretizações, um ou mais surfactantes podem ser utilizados. Os surfactantes incluem materiais de outra forma conhecidos como agentes umectantes, agentes antiespumantes, emulsificantes, agentes dispersantes, agentes niveladores, etc. Surfactantes podem ser aniônicos, catiônicos e não-iônicos, e muitos surfactantes de cada tipo estão disponíveis no mercado.

[105] Exemplos de surfactantes não-iônicos que podem ser usados incluem alquil fenóis etoxilados, tais como os surfactantes IGEPAL®DM ou os octil-fenoxipolietoxietanol vendidos como TRITON® X-100, um diol acetilênico tal como o 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, vendido como SURFYNOL®104, dióis acetilênicos etoxilados, tais como a série de surfactantes SURFYNOL®400, fluoro-surfactantes, tal como a série de surfactante fluoroquímico FLUORAD®, e os não-iônicos capeados tais como os etoxilatos de octil fenol capeados com benzila, vendidos como TRITON®CF87, os etoxilatos de alquila capeados com óxido de propileno, disponíveis como a série de surfactantes PLURAFAC®RA, octilfenoxihexadeciletoxi benzil éter, copolímero de dimetilpolissiloxano modificado com poliéter em solvente vendido como o aditivo BYK®-306 pela Byk Chemie e misturas de

tais surfactantes citados.

[106] Concretizações de materiais ópticos não-lineares (NLO) podem incluir substancialmente qualquer material orgânico que apresente propriedades ópticas não-lineares e que forme cristais, e que estejam atualmente disponíveis ou que possam ser sintetizados no futuro. Exemplos incluem os seguintes compostos orgânicos: N-(4-nitrofenil)-(L)-prolinol (NPP); tosilato de 4-N,N-dimetilamino-4'-N'-metil-estilbazólio (DAST); 2-metil-4-nitroanilina (MNA); 2-amino-5-nitropiridina (2A5NP); p-clorofeniluréia (PCPU); e 4-(N,N-dimetilamino)-3-acetamidonitrobenzeno (DAN). Outros exemplos de materiais NLO apropriados são descritos na patente americana No. 6.941.051 na coluna 4, linhas 4-37.

[107] Exemplos de estabilizantes térmicos podem incluir um composto contendo nitrogênio básico, por exemplo, biuréia, alantoína, ou um sal metálico do mesmo, uma hidrazida de ácido carboxílico, por exemplo, uma hidrazida de ácido carboxílico alifático ou aromático, um sal metálico de um ácido carboxílico orgânico, um composto de metal alcalino ou alcalinoterroso, uma hidrotalcita, uma zeólita, e um composto ácido (ex: um composto de ácido bórico, um composto cíclico contendo nitrogênio, tendo um grupo hidroxila, um composto contendo grupo carboxila, um (poli)fenol, hidroxitolueno butilado, e um ácido aminocarboxílico, ou suas misturas.

[108] Exemplos de agente de desmoldagem incluem ésteres de ácidos e alcoóis alifáticos de cadeia longa e alcoóis tais como pentaeritritol, alcoóis de Guerbet, cetonas de cadeia longa, siloxanos, polímeros de alfa-olefina, alcanos de cadeia longa e hidrocarbonetos tendo de 15 a 600 átomos de carbono.

[109] Agentes de controle reológico são espessantes tipicamente na forma de pós e que podem ser inorgânicos, tais como sílica, materiais orgânicos tais como celulose microcristalina ou materiais poliméricos particulados. Gelificadores ou agentes gelificantes são frequentemente materiais orgânicos que podem também afetar a tixotropia do material no qual são adicionados. Exemplos de gelificadores ou agentes gelificantes apropriados incluem gomas naturais, amidos, pectinas, ágar-ágar, e gelatinas. Gelificadores ou agentes gelificantes podem frequentemente basear-se em polissacarídeos ou proteínas.

[110] Varredores de radicais livres incluem pseudopeptídeos sintéticos resistentes à hidrólise, tais como o cloridrato de carcinina; lipoaminoácidos, tais como L-lisina lauroilmetionina; extratos vegetais contendo multienzimas; tocoferol natural e compostos relacionados bem como compostos contendo um hidrogênio ativo, tal como grupo -OH, -SH, ou -NRH. Outros exemplos de varredores de radicais livres são selecionados do grupo de amins estericamente impedidas (HALS = estabilizante de luz de amina impedida) que, diferentemente dos agentes de proteção contra a luz costumeiros, não se baseiam na absorção da luz irradiada ou na extinção da luz absorvida, mas essencialmente na capacidade de varrer ou de substituir os radicais livres e os hidroperóxidos formados durante a fotodegradação de materiais poliméricos e antioxidantes.

[111] Promotores de adesão incluem materiais de organosilano promotores de adesão, tais como os materiais de aminorganosilano, agentes de acoplamento de silano, agentes de acoplamento de titanato orgânico e agentes de acoplamento

de zirconato orgânico, descritos na publicação de pedido de patente americana 2004/0207809, parágrafos [0033] a [0042]. Outros exemplos de promotores de adesão incluem compostos promotores de adesão de zirco-aluminato que estão disponíveis no mercado e são comercializados pela Rhone-Poulenc. A preparação de complexos de alumínio-zircônio é descrita nas patentes americanas Nos. 4.539.048 e 4.539.049. Essas patentes descrevem produtos de reação de complexo zirco-aluminato correspondendo à fórmula empírica:

[112] $(Al_2(OR_1O)_aA_bB_c)_x(OC(R_2)O)_y(ZrA_dB_e)_z$, onde X, Y e Z são pelo menos 1, R_2 é um grupo alquila, alquenila, aminoalquila, carboxialquila, mercaptoalquila, ou epoxialquila tendo de 2 a 17 átomos de carbono, e a relação de X:Z é de cerca de 2:1 a cerca de 5:1. Complexos de zirco-aluminato adicionais são descritos na patente americana No. 4.650.526.

[113] Exemplos de corantes que podem estar presentes no revestimento pelo menos parcial de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem corantes orgânicos que são capazes de conferir uma cor ou outra propriedade óptica desejada ao revestimento pelo menos parcial.

[114] Conforme aqui utilizado, o termo "promotor de alinhamento" significa um aditivo que pode facilitar pelo menos uma da taxa e uniformidade do alinhamento de um material ao qual é adicionado. Exemplos de promotores de alinhamento que podem estar presentes nos revestimentos pelo menos parciais, de acordo com várias concretizações aqui descritas, incluem os descritos na patente americana 6.338.808 e publicação de patente americana No. 2002/0039627.

[115] Exemplos de aditivos melhoradores cinéticos que

podem estar presentes no revestimento pelo menos parcial de acordo com várias concretizações aqui descritas, incluem compostos contendo epóxi, polióis orgânicos, e/ou plastificantes. Exemplos mais específicos de tais aditivos melhoradores cinéticos são descritos na patente americana 6.433.043 e na publicação da patente americana No. 2003/0045612.

[116] Exemplos de fotoiniciadores que podem estar presentes no revestimento pelo menos parcial de acordo com várias concretizações aqui descritas, incluem fotoiniciadores do tipo clivagem e fotoiniciadores do tipo abstração. Exemplos de fotoiniciadores do tipo clivagem incluem acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, éteres de benzoína, benzoil oximas, óxidos de acilfosfina, e óxidos de bisacilfosfina ou misturas de tais iniciadores. Um exemplo comercial de tal iniciador é o DAROCURE®4265, da Ciba Chemicals, Inc. Exemplos de fotoiniciadores do tipo abstração incluem benzofenona, cetona de Michler, tioxantona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina, ou misturas de tais iniciadores.

[117] Outro exemplo de fotoiniciador que pode estar presente nas composições de LC de acordo com várias concretizações aqui descritas é um fotoiniciador de luz visível. Exemplos de fotoiniciadores de luz visível são citados na coluna 12, linha 11 à coluna 13, linha 21 da patente americana No. 6.602.603.

[118] Exemplos de iniciadores térmicos incluem compostos de peroxi orgânico e compostos de azobis(organonitrila). Exemplos específicos de compostos de peroxi orgânico que são úteis como iniciadores térmicos incluem ésteres de

peroximonocarbonato, tais como butilperoxi isopropil carbonato terciário; ésteres de peroxidicarbonato, tais como di(2-etilhexil)peroxidicarbonato, di(butil secundário)peroxidicarbonato e diisopropilperoxidicarbonato; diacilperóxidos, tais como peróxido de 2,4-diclorobenzoíla, peróxido de isobutirila, peróxido de decanoíla, peróxido de lauroíla, peróxido de propionila, peróxido de acetila, peróxido de benzoíla e peróxido de p-clorobenzoíla; peroxiésteres tais como pivalato de t-butilperoxi, octilato de t-butilperoxi e t-butilperoxiisobutirato; peróxido de metiletilcetona e sulfonil peróxido de acetilciclohexano. Em uma concretização, os iniciadores térmicos utilizados são os que não descolorem o polimerizado resultante. Exemplos de compostos de azobis(organonitrila) que podem ser usados como iniciadores térmicos incluem azobis(isobutironitrila), azobis(2,4-dimetilvaleronitrila) ou uma mistura dos mesmos.

[119] Exemplos de inibidores de polimerização incluem nitrobenzeno, 1,3,5-trinitrobenzeno, p-benzoquinona, cloranila, DPPH, FeCl₃, CuCl₂, oxigênio, enxofre, anilina, fenol, p-diidroxibenzeno, 1,2,3-triidroxibenzeno, e 2,4,6-trimetilfenol.

[120] Exemplos de solventes que podem estar presentes nas composições de LC de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem os que dissolvem componentes sólidos das composições LC, que são compatíveis com as composições LC e seus elementos e substratos, e/ou que podem garantir a cobertura uniforme de uma superfície(s) à qual a composição é aplicada. Solventes em potencial incluem os seguintes: acetato de propileno glicol monometil éter, e seus derivados (comercializados como solventes industriais DOWANOL®),

acetona, propionato de amila, anisol, benzeno, acetato de butila, ciclohexano, dialquil ésteres de etileno glicol, por exemplo, dietileno glicol dimetil éter e seus derivados (vendidos como solventes industriais CELLOSOLVE®), dibenzoato de dietileno glicol, dimetil sulfóxido, dimetil formamida, dimetoxibenzeno, acetato de etila, álcool isopropílico, metil ciclohexanona, ciclopentanona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, propionato de metila, carbonato de propileno, tetrahidrofurano, tolueno, xileno, 2-metoxietil éter, 3-propileno glicol metil éter, e suas misturas.

[121] Em certas concretizações, as composições de LC da presente invenção podem ainda compreender pelo menos um material polimérico adicional. Exemplos apropriados de materiais poliméricos adicionais que podem ser usados juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem, por exemplo, homopolímeros e copolímeros, preparados a partir de monômeros e misturas de monômeros descritos nas patentes americanas Nos. 5.962.617 e No. 5.658.501 da coluna 15, linha 28 à coluna 16, linha 17. Por exemplo, tais materiais poliméricos podem ser materiais poliméricos termoplásticos ou termofixos, podem ser transparentes ou opticamente incolores, e podem ter qualquer índice de refração necessário. Exemplos de tais monômeros e polímeros descritos incluem monômeros de poliol(alil carbonato), por exemplo, carbonatos de alil diglicol, tais como bis(alil carbonato) de dietileno glicol, cujo monômero é vendido sob a marca CR-39 pela PPG Industries, Inc.; polímeros de poliuréia-poliuretano (poliuréia-uretano) que são preparados, por exemplo, através da reação de um pré-polímero de poliuretano e um agente de cura de diamina, uma composição para um tal polímero sendo

vendida sob a marca TRIVEX pela PPG Industries, Inc.; monômero de carbonato com terminação poliol(met)acrilóila; monômeros de dimetacrilato de dietileno glicol; monômeros de metacrilato de fenol etoxilado, monômeros de diisopropenil benzeno; monômeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monômeros de bismetacrilato de etileno glicol; monômeros de bismetacrilato poli(etileno glicol); monômeros de acrilato de uretano; poli(dimetacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinila); álcool polivinílico); poli(cloreto de vinila); poli(cloreto de vinilideno); polietileno; polipropileno; poliuretanos; politiouretanos; policarbonatos termoplásticos, tal como a resina ligada a carbonato derivada de bisfenol A e fosgênio, um tal material sendo vendido sob a marca LEXAN; poliésteres, tal como o material vendido sob a marca MYLAR; tereftalato de polietileno; polivinil butiral; poli(metacrilato de metila), tal como o material vendido sob a marca PLEXIGLAS, e polímeros preparados reagindo-se isocianatos polifuncionais com politióis ou monômeros de poliepissulfeto, sejam eles homopolimerizados ou co- e/ou terpolimerizados com politióis, polisocianatos, poliisotiocianatos, e monômeros opcionalmente etilenicamente insaturados ou monômeros de vinila contendo aromáticos halogenados. São também previstos os copolímeros de tais monômeros e misturas dos polímeros e copolímeros descritos com outros polímeros, por exemplo, para formar copolímeros em bloco ou produtos de retícula interpenetrantes.

[122] De acordo com uma concretização específica, o material polimérico adicional é selecionado de poli(acrilatos, metacrilatos de polialquila (C_1-C_{12}), polioxi(metacrilatos de

alquilenos), poli(fenol metacrilatos alcóxilados), acetato de celulose, triacetato de celulose, propionato de acetato de celulose, butirato de acetato de celulose, poli (acetato de vinila), álcool polivinílico, poli(cloreto de vinila), poli(cloreto de vinilideno), poli(vinilpirrolidona), poli(met)acrilamida), poli(dimetil acrilamido), poli(metacrilato de hidroxietila), poli(ácido (met)acrílico), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiouretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metilmetacrilato), copoli(estireno-acrilonitrila), polivinilbutiral e polímeros de membros do grupo consistindo de monômeros de poliol(alil carbonato), monômeros de acrilato monofuncionais, monômeros de metacrilato monofuncionais, monômeros de acrilato polifuncionais, monômeros de metacrilato polifuncionais, monômeros de dimetacrilato de dietileno glicol, monômeros de diisopropenil benzeno, monômeros de álcool poliídrico alcóxilado, e monômeros de dialilideno pentaeritritol.

[123] De acordo com outra concretização específica, o pelo menos um material polimérico adicional pode ser um homopolímero ou copolímero de monômero(s) selecionados de acrilatos, metacrilatos, metacrilato de metila, etileno glicol bis metacrilato, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, acetato de vinila, vinilbutiral, uretano, tiouretano, dietileno glicol bis(alil carbonato), dimetacrilato de dietileno glicol, diisopropenil benzeno, e triacrilato de trimetilol propano etoxilado.

[124] Outras concretizações da presente descrição provêm elementos ópticos. Os elementos ópticos compreendem um substrato e uma camada pelo menos parcial das composições de

LC, de acordo com várias concretizações aqui descritas, obre pelo menos uma porção do substrato. Conforme aqui utilizado, o termo "óptico" significa pertinente a ou associado com luz e/ou visão. Por exemplo, de acordo com várias concretizações, o elemento ou dispositivo óptico pode ser selecionado de elementos e dispositivos oftálmicos, elementos e dispositivos de exibição, janelas, espelhos, bem como elementos e dispositivos de célula de cristal líquido ativa e passiva.

[125] Conforme aqui utilizado, o termo "célula de cristal líquido" refere-se a uma estrutura contendo um material de cristal líquido que é capaz de ser ordenado. Células de cristal líquido ativas, são células em que o material de cristal líquido é capaz de transitar de estados ordenados e desordenados ou entre dois estados ordenados mediante a aplicação de uma força externa, tal como campos elétricos ou magnéticos. Células de cristal líquido passivas são células em que o material de cristal líquido mantém um estado ordenado. Um exemplo de um elemento ou dispositivo de célula de cristal líquido ativa é um monitor de cristal líquido.

[126] Conforme aqui utilizado, o termo "oftálmico" significa pertinente a ou associado com o olho e a visão. Exemplos de elementos oftálmicos incluem lentes corretivas e não-corretivas, inclusive lente de visão simples ou multivisão, que podem ser lentes multivisão segmentadas ou não-segmentadas (tais como as lentes bifocais, lentes trifocais, e lentes progressivas), bem como outros elementos utilizados para corrigir, proteger ou aumentar (cosmeticamente ou não) a visão, inclusive lentes de contato, lentes intraoculares, lentes de aumento, e lentes ou visores protetores; e podem também incluir lentes parcialmente

formadas e lentes em bruto. Conforme aqui utilizado, o termo "exibição" significa a representação visível ou legível em máquina de informações em palavras, números, símbolos, projetos ou desenhos. Exemplos de elementos e dispositivos de exibição incluem telas, monitores, e elementos de segurança, inclusive marcas de segurança e marcas de autenticação. Conforme aqui utilizado, o termo "janela" significa uma abertura adaptada para permitir a transmissão de radiação através dela. Exemplos de janela incluem transparências automotivas e de aeronaves, filtros, venezianas e chaves ópticas. Conforme aqui utilizado, o termo "espelho" significa uma superfície que reflete especularmente uma grande fração de luz incidente.

[127] Embora os compostos dicróicos sejam capazes de preferencialmente absorver um de dois componentes ortogonais de luz polarizada no plano, é geralmente necessário posicionar ou dispor adequadamente as moléculas de um composto dicróico para se obter um efeito de polarização linear em rede. De forma similar, é geralmente necessário posicionar ou dispor adequadamente as moléculas de um composto dicróico ou fotocrômico-dicróico para se obter um efeito de polarização linear em rede . Ou seja, é geralmente necessário alinhar as moléculas do composto dicróico ou fotocrômico-dicróico, de forma tal que os eixos geométricos longos das moléculas do composto dicróico ou fotocrômico-dicróico num estado ativado fiquem geralmente paralelos entre si. Portanto, de acordo com várias concretizações aqui descritas, o pelo menos um composto dicróico ou fotocrômico-dicróico é pelo menos parcialmente alinhado. Além disso, se o estado ativado do composto dicróico ou fotocrômico-dicróico corresponder a um

estado dicróico do material, o pelo menos um composto dicróico ou fotocrômico-dicróico pode ser pelo menos parcialmente alinhado de forma tal que os eixos geométricos longo das moléculas do composto dicróico ou fotocrômico-dicróico no estado alinhado fiquem alinhados. Conforme aqui utilizado o termo "alinhar" significa trazer para uma disposição ou posição adequada por interação com outro material, composto ou estrutura.

[128] Em certas concretizações, o composto dicróico e/ou o composto fotocrômico-dicróico ou outro material anisotrópico (tais como certas concretizações dos compostos contendo mesógeno aqui descritos) podem ser pelo menos parcialmente alinhados. O alinhamento pelo menos parcial de composições, tais como as que compreendem um composto dicróico, um composto fotocrômico-dicróico ou outro material anisotrópico, pode ser afetado por pelo menos um de expor a pelo menos uma porção da composição a um campo magnético, expor a pelo menos uma porção da composição a uma força de cisalhamento, expor a pelo menos uma porção da composição a um campo elétrico, expor a pelo menos uma porção da composição a uma radiação ultravioleta polarizada no plano, expor a pelo menos uma porção da composição à radiação infravermelha, secar a pelo menos uma porção da composição, despolir (com ácido) a pelo menos uma porção da composição, friccionar a pelo menos uma porção da composição e alinhar a pelo menos uma porção da composição com outra estrutura ou material, tal como um meio de alinhamento pelo menos parcialmente alinhado. É também possível alinhar o composto dicróico e/ou o composto fotocrômico-dicróico ou outro material anisotrópico (tal como certas concretizações dos

compostos contendo nitrógeno aqui descritos) com uma superfície orientada. Ou seja, as moléculas de cristal líquido podem ser aplicadas a uma superfície que foi orientada, por exemplo, através de métodos de fricção, entalhe, ou foto-alinhamento, e posteriormente alinhada de forma tal que o eixo geométrico longo de cada uma das moléculas de cristal líquido assuma uma orientação que é geralmente paralela à direção geral de orientação da superfície. Exemplos de materiais de cristal líquido para uso como meios de alinhamento de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem os compostos contendo mesógeno ou seus resíduos, polímeros de cristal líquido, pré-polímeros de cristal líquido, monômeros de cristal líquido, e mesógenos de cristal líquido. Conforme aqui utilizado, o termo "pré-polímero" significa materiais polimerizados.

[129] Por exemplo, de acordo com concretizações em que o elemento óptico compreende uma camada curada que compreende um composto fotocrômico, composto fotocrômico-dicróico, o revestimento pode ser adaptado para mudar de um primeiro estado para um segundo estado em resposta à pelo menos uma radiação actínica e ser ainda capaz de retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica. Em outras concretizações, o revestimento pode ser adaptado para polarizar linearmente pelo menos uma radiação transmitida em pelo menos um do primeiro estado e do segundo estado. Em certas concretizações, o revestimento pode polarizar linearmente pelo menos uma radiação transmitida tanto no primeiro como no segundo estado.

[130] Conforme discutido acima, uma concretização provê, em parte, um elemento óptico compreendendo uma camada ou

revestimento pelo menos parcial tendo um primeiro estado e um segundo estado conectado a pelo menos uma porção de pelo menos uma superfície de um substrato. Conforme aqui utilizado, o termo "revestimento" significa um filme suportado derivado de uma composição escoável, que pode ou não ter uma espessura uniforme, e especialmente exclui folhas poliméricas. A camada ou revestimento pode ser curado após aplicação à superfície do elemento óptico para formar uma camada ou revestimento curado. Conforme aqui utilizado, o termo "folha" significa um filme pré-formado tendo uma espessura geralmente uniforme e ser capaz de auto-suporte. Além disso, conforme aqui utilizado, o termo "conectado a" significa em contato direto com um objeto ou em contato indireto com um objeto através de uma ou mais estruturas ou materiais, pelo menos um dos quais está em contato direto com o objeto. Assim, de acordo com várias concretizações aqui descritas, pelo menos o revestimento pode estar em contato direto com pelo menos uma porção do substrato ou pode estar em contato indireto com pelo menos uma porção do substrato, através de uma ou mais estruturas ou materiais. Por exemplo, o revestimento pelo menos parcial pode estar em contato com um ou mais outros revestimentos pelo menos parciais, folhas poliméricas, ou suas combinações, pelo menos um dos quais estando em contato direto com pelo menos uma porção do substrato.

[131] De acordo com certas concretizações, a camada pelo menos parcial pode ser pelo menos parcialmente alinhada. Métodos apropriados para alinhar pelo menos parcialmente a camada pelo menos parcial incluem, pelo menos um de expor a pelo menos uma porção da composição a um campo magnético,

expor a pelo menos uma porção da composição a uma força de cisalhamento, expor a pelo menos uma porção da composição a um campo elétrico, expor a pelo menos uma porção da composição à radiação ultravioleta polarizada no plano, expor a pelo menos uma porção da composição à radiação infravermelha, secar a pelo menos uma porção da composição, despolir (com ácido) a pelo menos uma porção da composição, friccionar a pelo menos uma porção da composição, e alinhar a pelo menos uma porção da composição com outra estrutura ou material, tal como um meio de alinhamento pelo menos parcialmente ordenado. Métodos de alinhamento apropriados para camadas são descritos em maiores detalhes na patente americana No. 7.097.303, coluna 27, linha 17 à coluna 28, linha 45.

[132] De acordo com certas concretizações dos elementos ópticos aqui descritos, a camada pelo menos parcial pode ser adaptada para mudar de um primeiro estado para um segundo estado em resposta à pelo menos uma radiação actínica, e retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica. Por exemplo, a camada pelo menos parcial compreendendo um composto fotocrômico ou um composto fotocrômico-dicróico, pode ser adaptada para mudar de um primeiro estado não-colorido ou incolor para um segundo estado colorido em resposta à pelo menos uma radiação actínica e retornar ao primeiro estado incolor em resposta à energia térmica. Em outras concretizações, a camada pelo menos parcial pode ser adaptada para polarizar linearmente pelo menos uma radiação transmitida em pelo menos um do primeiro estado e do segundo estado. Por exemplo, a camada pelo menos parcial pode transmitir radiação linearmente polarizada em certas

concretizações que compreendem um composto dicróico ou um composto fotocromico-dicróico.

[133] De acordo com concretizações específicas dos elementos ópticos da presente invenção, a camada pelo menos parcial pode compreender um polímero ou copolímero compreendendo o resíduo de um ou mais compostos contendo mesógeno aqui descritos. A camada pelo menos parcial compreendendo um polímero ou copolímero compreendendo o resíduo de um composto contendo mesógeno pode ser uma camada pelo menos parcial curada. Em outras concretizações, a camada pelo menos parcial pode compreender uma fase de cristal líquido. A fase de cristal líquido pode ser uma fase nemática, uma fase esmética, uma fase nemática quiral, ou uma fase discótica.

[134] Conforme aqui utilizado para modificar o termo "estado", os termos "primeiro" e "segundo" não pretendem se referir a nenhuma ordem ou cronologia específica, mas sim a duas condições ou propriedades diferentes. Por exemplo, o primeiro estado e o segundo estado do revestimento pode diferir com respeito a pelo menos uma propriedade óptica, tal como a absorção ou polarização linear de radiação visível e/ou UV. De acordo com certas concretizações dos elementos oftálmicos aqui descritos, a camada pelo menos parcial pode ser adaptada para mudar de um primeiro estado para um segundo estado em resposta à pelo menos uma radiação actínica, e retornar ao primeiro estado em resposta à energia térmica. Por exemplo, nas concretizações em que a camada pelo menos parcial compreende um composto fotocromico ou um composto fotocromico-dicróico, a camada pelo menos parcial pode ser adaptada para mudar de um primeiro estado não-colorido ou

incolor para um segundo estado colorido, em resposta à pelo menos uma radiação actínica e retornar ao primeiro estado incolor em resposta à energia térmica. Alternativamente, o revestimento pelo menos parcial pode ser adaptado para ter uma primeira cor, no primeiro estado e uma segunda cor no segundo estado. Em outras concretizações, quando a camada pelo menos parcial puder ser adaptada para polarizar linearmente pelo menos uma radiação transmitida em pelo menos um do primeiro estado e do segundo estado. Por exemplo, a camada pelo menos parcial pode transmitir radiação linearmente polarizada em certas concretizações que compreendem um composto dicróico ou composto fotocromico-dicróico. Em outras concretizações, a camada pelo menos parcial pode compreender uma fase de cristal líquido. A fase de cristal líquido pode ser uma fase nemática, uma fase esmética, uma fase nemática quiral, ou uma fase discótica. De acordo com outras concretizações ainda, o revestimento pelo menos parcial tendo um primeiro estado e um segundo estado pode ser adaptado para ter um primeiro espectro de absorção no primeiro estado, um segundo espectro de absorção no segundo estado, e para ser linearmente polarizante tanto no primeiro como no segundo estado.

[135] Outras concretizações ainda da presente descrição provêm uma célula de cristal líquido. De acordo com essas concretizações, a célula de cristal líquido pode compreender um primeiro substrato tendo uma primeira superfície; um segundo substrato tendo uma segunda superfície; e uma composição de cristal líquido conforme aqui descrito. Com referência ainda à célula de cristal líquido, a segunda superfície do segundo substrato pode ser oposta e espaçada da

primeira superfície do primeiro substrato, de forma a definir uma região. A composição de cristal líquido pode ser colocada na região entre o primeiro substrato e o segundo substrato. Alternativamente, a composição de cristal líquido pode ser incorporada a uma camada pelo menos parcial sobre pelo menos uma da primeira superfície do primeiro substrato, a segunda superfície do segundo substrato, ou tanto na primeira como na segunda superfícies. A célula de cristal líquido pode ser utilizada, por exemplo, como elementos de exibição, incluindo telas, monitores, ou elementos de segurança.

[136] Em outras concretizações, as células de cristal líquido podem ainda compreender uma camada pelo menos parcial conectada a pelo menos uma porção de uma superfície de pelo menos um do primeiro substrato e do segundo substrato, tal como a primeira superfície e/ou a segunda superfície. A camada pelo menos parcial pode ser uma camada linearmente polarizante, uma camada circularmente polarizante, uma camada elipticamente polarizante, uma camada fotocrômica, uma camada refletiva, uma camada tingida, uma camada retardante, e uma camada com ângulo de visão ampla.

[137] De acordo com certas concretizações, a célula de cristal líquido pode ser uma célula pixelada. Conforme aqui utilizado, o termo "pixelado" significa que um artigo, tal como um elemento de exibição ou célula de cristal líquido pode ser fragmentado numa pluralidade de pixels individuais (ou seja, um ponto único ocupando um local específico num monitor, imagem, ou célula. Em certas concretizações, a célula de cristal líquido pode ser uma célula pixelada compreendendo uma pluralidade de regiões ou compartimentos (ou seja, pixels). As características dos pixels individuais,

tal como cor, polarização e similares, podem ser controladas em relação aos outros pixels no elemento de exibição, cristal líquido ou artigo.

[138] De acordo com outras concretizações ainda, a presente descrição prevê artigos manufaturados compreendendo uma composição que compreende uma composição de cristal líquido conforme aqui descrita. Artigos manufaturados específicos incluem artigos moldados, artigos montados e artigos fundidos.

[139] Adicionalmente, a presente descrição também provê métodos para formar composições de cristal líquido, elementos ópticos, elementos oftálmicos, células de cristal líquido e artigos manufaturados, tais como os aqui descritos.

[140] Por exemplo, de acordo com uma concretização, a presente invenção provê métodos para formar um elemento óptico, inclusive um elemento oftálmico. Os métodos compreendem a etapa de formular uma composição de cristal líquido; revestir pelo menos uma porção de um substrato com a composição de cristal líquido; pelo menos parcialmente alinhar pelo menos uma porção da composição de cristal líquido na camada de revestimento; e curar a camada de revestimento de cristal líquido.

[141] Métodos para alinhar pelo menos parcialmente a pelo menos uma porção da composição de cristal líquido no revestimento são conforme aqui descritos, e na patente americana No. 7.097.303, coluna 27, linha 17 à coluna 28, linha 45.

[142] Curar a camada de revestimento de cristal líquido pode incluir pelo menos parcialmente polimerizar a composição de cristal líquido. Métodos para pelo menos parcialmente

polimerizar uma composição de cristal líquido incluem expor pelo menos uma porção da composição de cristal líquido a pelo menos uma de energia térmica (por exemplo, para ativar um iniciador térmico); radiação infravermelha, radiação ultravioleta, radiação visível, radiação gama, radiação de microondas, radiação de elétrons, ou suas combinações, para iniciar a reação de polimerização dos componentes polimerizáveis ou reticular com ou sem um catalisador ou iniciador. Se desejado ou necessário, pode ser seguido por uma etapa de aquecimento. De acordo com certas concretizações, a camada de revestimento de cristal líquido pode ser curada até uma dureza específica. Por exemplo, em certas concretizações, a camada de revestimento de cristal líquido pode ser curada para ter uma microdureza Fischer variando de 0 a 150 Newtons/mm² que também exibe boas características de resposta fotocromica e/ou dicróica. Em outra concretização, a composição de cristal líquido pode ser curada até uma microdureza Fischer menor que 60 Newtons/mm², por exemplo, de 0 a 59,9 Newtons/mm², ou alternativamente de 5 a 25 N/mm². Em outras concretizações ainda, a camada de revestimento de cristal líquido pode ser curada para ter uma microdureza Fischer variando de 150 N/mm² a 250 N/mm² ou alternativamente de 150 N/mm² a 200 N/mm².

[143] De acordo com concretizações específicas, o pelo menos um aditivo pode ser adaptado para afetar uma propriedade da composição de cristal líquido, tal como ajustar a temperatura de cristal líquido da composição de cristal líquido, reduzir a viscosidade da composição de cristal líquido, ampliar uma temperatura de fase para uma fase nemática da composição de cristal líquido, estabilizar

uma fase da composição de cristal líquido ou controlar o desnivelamento da composição de cristal líquido.

[144] Métodos específicos para formar elementos ópticos, tais como elementos oftálmicos que compreendem pelo menos uma camada parcial compreendendo uma composição de cristal líquido, conforme aqui descrita, sobre pelo menos uma porção de uma superfície de um substrato, são descritos em detalhes na patente americana No. 7.342.112, coluna 83, linha 16, da coluna 84, linha 10.

[145] Esses métodos descritos incluem embebição, revestimento, sobremoldagem, revestimento por rotação ("spin coating"), revestimento por pulverização, revestimento por pulverização e rotação, revestimento por cortina, revestimento por fluxo, revestimento por imersão, moldagem a injeção, fundição, revestimento por cilindro, e revestimento com fio entrançado.

[146] De forma geral, substratos que são apropriados para uso juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem substratos formados de materiais orgânicos, materiais inorgânicos, ou suas combinações (por exemplo, materiais compósito). Exemplos de materiais orgânicos que podem ser usados para formar os substratos aqui descritos incluem materiais poliméricos, tais como os discutidos em detalhes acima.

[147] Outros exemplos de materiais orgânicos apropriados para uso na formação dos substratos de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem materiais tanto sintéticos como orgânicos naturais, inclusive: materiais poliméricos opacos e translúcidos, têxteis naturais ou sintéticos, e materiais celulósicos tais como, papel e

madeira.

[148] Exemplos de materiais inorgânicos apropriados para uso na formação dos substratos, de acordo com várias concretizações aqui descritas incluem vidros, minerais, cerâmicas, e metais. Por exemplo, em uma concretização, o substrato pode compreender vidro. Em outras concretizações, o substrato pode ter uma superfície refletiva, por exemplo, um substrato cerâmico polido, substrato metálico, ou substrato mineral. Em outras concretizações, um revestimento ou camada refletiva pode ser depositada ou de outra forma aplicada a uma superfície de um substrato orgânico ou inorgânico, para torná-la refletiva ou para aumentar sua refletividade.

[149] Além disso, de acordo com certas concretizações aqui descritas, os substratos podem ter um revestimento protetor, tal como um revestimento resistente à abrasão, tal como uma "camada dura" em suas superfícies externa. Por exemplo, lentes oftálmicas de polycarbonato termoplástico disponíveis no mercado são muitas vezes vendidas com um revestimento resistente à abrasão já aplicado a suas superfícies externas, já que essas superfícies apresentam tendência a riscos, abrasão ou arranhões. Um exemplo de tal substrato de lente é a lente de polycarbonato GENTEX® (da Gentex Optics). Portanto, conforme aqui utilizado, o termo "substrato" inclui um substrato tendo um revestimento (camada) protetor, tal como um revestimento resistente à abrasão, em sua(s) superfície(s).

[150] Além disso, os substratos, de acordo com várias concretizações aqui descritas, podem ser substratos não coloridos, coloridos, linearmente polarizantes, circularmente polarizantes, elipticamente polarizantes, fotocrômicos, ou

coloridos-fotocrômicos. Conforme aqui utilizado com referência a substratos, o termo "não colorido" significa substratos que são essencialmente livres de adições de agente corante (tal como os corantes convencionais) e que possuem um espectro de absorção para radiação visível que não varia significativamente em resposta à radiação actínica. Além disso, com referência a substratos, o termo "colorido" significa substratos que possuem adição de um agente corante (tais como os corantes convencionais) e um espectro de absorção para radiação visível que não varia significativamente em resposta à radiação actínica.

[151] Conforme aqui utilizado, o termo "linearmente polarizante" com referência a substratos, refere-se a substratos que são adaptados para polarizar linearmente a radiação (ou seja, confinar as vibrações do vetor elétrico de ondas luminosas numa única direção). Conforme aqui utilizado, o termo "circulamente polarizante" com referência a substratos refere-se a substratos que são adaptados para polarizar circularmente a radiação. Conforme aqui utilizado, o termo "elípticamente polarizante" com referência a substratos, refere-se a substratos que são adaptados para polarizar elípticamente a radiação. Além disso, conforme aqui utilizado, com referência a substratos, o termo "colorido-fotocrômico" significa substratos contendo adição de um agente corante, bem como um material fotocrômico, e tendo um espectro de absorção para radiação visível, que varia em resposta a pelo menos uma radiação actínica. Assim, por exemplo, o substrato colorido-fotocrômico pode ter uma primeira característica de cor do agente corante e uma segunda característica de cor da combinação do agente corante

e do material fotocrômico quando exposto à radiação actínica.

[152] Conforme aqui descrito, em certas concretizações, o elemento óptico pode ser um elemento de segurança. Exemplos de elementos de segurança incluem marcas de segurança e marcas de autenticação que são conectadas a pelo menos uma porção de um substrato, tais como cartões ou senhas de acesso, por exemplo, bilhetes, crachás, cartões de associado ou de identificação, cartões de débito, etc., instrumentos negociáveis e não negociáveis, por exemplo, ordens de pagamento, títulos, notas, certificados de depósito, certificados de ações, etc.; documentos governamentais, por exemplo, câmbio/moeda, licenças, cartões de identificação, cartões de benefício, vistos, passaportes, certificados oficiais, instrumentos/escrituras, etc.; bens de consumo, por exemplo, software, discos compactos ("CDs"), disco óptico digital ("DVDs"), utensílios, eletrônicos, artigos esportivos, automóveis, etc., cartões de crédito e etiquetas, rótulos e embalagem para mercadorias.

[153] O elemento de segurança pode ser conectado a pelo menos uma porção de um substrato selecionado de um substrato transparente e um substrato refletivo. Alternativamente, de acordo com certas concretizações, em que um substrato refletivo é necessário, se o substrato não for refletivo ou suficientemente refletivo para a aplicação pretendida, um material refletivo pode ser primeiramente aplicado a pelo menos uma porção do substrato antes que a marca de segurança seja aplicada ao mesmo. Por exemplo, um revestimento refletivo de alumínio pode ser aplicado a pelo menos uma porção do substrato antes da formação do elemento de segurança sobre o mesmo. Além disso, o elemento de segurança

pode ser conectado a pelo menos uma porção de um substrato selecionado de substratos não coloridos, substratos coloridos, substratos fotocrômicos, substratos coloridos-fotocrômicos, substratos linearmente polarizantes, circularmente polarizantes e elipticamente polarizantes.

[154] Além disso, o elemento de segurança de acordo com a concretização anteriormente mencionada pode ainda compreender um ou mais de outros revestimentos ou folhas para formar um elemento de segurança refletivo multicamada, com características dependentes do ângulo de visão, conforme descrito na patente americana No. 6.641.874.

[155] Os elementos ópticos, de acordo com várias concretizações aqui descritas, podem ainda compreender pelo menos um revestimento adicional pelo menos parcial que pode facilitar a ligação, adesão ou umedecimento de qualquer um dos vários revestimentos conectados ao substrato do elemento óptico. Por exemplo, o elemento óptico pode compreender um revestimento de primer pelo menos parcial entre o revestimento pelo menos parcial tendo o primeiro estado e o segundo estado e uma porção do substrato. Além disso, o revestimento de primer pode servir como revestimento barreira para evitar a interação dos ingredientes do revestimento com a superfície do elemento ou do substrato e vice-versa.

[156] Exemplos de revestimentos de primer que podem ser usados juntamente com várias concretizações aqui descritas incluem revestimentos compreendendo agentes de acoplamento, pelo menos hidrolisados parciais de agentes de acoplamento e suas misturas. Conforme aqui utilizado, "agente de acoplamento" significa um material tendo pelo menos um grupo capaz de reagir, ligar-se a e/ou associar-se com um grupo

sobre pelo menos uma superfície. Em uma concretização, um agente de acoplamento pode servir como ponte molecular na interface de pelo menos duas superfícies que podem ser superfícies similares ou diferentes. Agentes de acoplamento, em outra concretização, podem ser monômeros, oligômeros, pré-polímeros e/ou polímeros. Tais materiais incluem organometálicos, tais como silanos, titanatos, zirconatos, aluminatos, aluminatos de zircônio, seus hidrolisados e misturas. Conforme aqui utilizada, a frase "hidrolisados pelo menos parciais de agentes de acoplamento" significa que pelo menos alguns (parte) a todos os grupos hidrolisáveis no agente de acoplamento são hidrolisados. Além dos agentes de acoplamento e/ou hidrolisados de agentes de acoplamento, os revestimentos de primer podem compreender outros ingredientes melhoradores de adesão. Por exemplo, o revestimento primer pode ainda compreender uma quantidade melhoradora de adesão de um material contendo epóxi. Quantidades melhoradoras de adesão de um material contendo epóxi, quando adicionado à composição de revestimento contendo agente de acoplamento pode melhorar a adesão de um revestimento posteriormente aplicado em comparação com uma composição de revestimento contendo agente de acoplamento que é essencialmente livre do material contendo epóxi. Outros exemplos de revestimentos primer que são apropriados para uso juntamente com as várias concretizações aqui descritas incluem as descritas na patente americana No. 6.602.603 e patente americana No. 6.150.430.

[157] Os elementos ópticos de acordo com várias concretizações aqui descritas podem ainda compreender pelo menos um revestimento adicional pelo menos parcial selecionado de revestimentos fotocrômicos, revestimentos

anti-reflexivos, revestimentos linearmente polarizantes, revestimentos circularmente polarizantes, revestimentos elipticamente polarizantes, revestimentos de transição, revestimentos primer convencionais (tais como os discutidos acima), e revestimentos protetores conectados a pelo menos uma porção do substrato. Por exemplo, o pelo menos um revestimento adicional pelo menos parcial pode ser disposto sobre pelo menos uma porção do revestimento pelo menos parcial tendo o primeiro estado e o segundo estado, ou seja, como uma sobrecamada; ou sob pelo menos uma porção do revestimento pelo menos parcial; ou seja, como uma subcamada. Adicionalmente ou alternativamente, o revestimento pelo menos parcial, tendo o primeiro estado e o segundo estado, pode ser conectado pelo menos a uma porção de uma primeira superfície do substrato e o pelo menos um revestimento adicional pelo menos parcial pode ser conectado a pelo menos uma porção de uma segunda superfície do substrato, onde a primeira superfície é oposta à segunda superfície.

[158] Exemplos de revestimentos fotocrômicos convencionais incluem revestimentos compreendendo qualquer um dos compostos fotocrômicos convencionais discutidos em detalhes abaixo. Por exemplo, os revestimentos fotocrômicos podem ser revestimentos fotocrômicos de poliuretano, tais como os descritos na Patente Americana No. 6.187.444; revestimentos fotocrômicos de resina aminoplástica, tais como os descritos nas patentes americanas Nos. 4.756.973, 6.432.544 e 6.506.488; revestimentos fotocrômicos de polissilano, tais como os descritos na patente americana No. 4.556.605; revestimentos fotocrômicos de poli(met)acrilato, tais como os descritos nas patentes americanas 6.602.603;

6.150.430 e 6.025.026 e Publicação WIPO WO 01/02449; revestimentos fotocrômicos de polianidrido, tais como os descritos na patente americana No. 6.436.525; revestimentos fotocrômicos de poliacrilamida tais como os descritos na patente americana No. 6.060.001; revestimentos fotocrômicos de resina epóxi, tais como os descritos nas patentes americanas Nos. 4.756.973 e 6.268.055; e revestimentos fotocrômicos de poli(uréia-uretano)¹, tais como os descritos na patente americana 6.531.076.

[159] Exemplos de revestimentos linearmente polarizantes incluem revestimentos compreendendo compostos dicróicos convencionais tais como os discutidos acima.

[160] Conforme aqui utilizado, o termo "revestimento de transição" significa um revestimento que ajuda a criar um gradiente nas propriedades entre dois revestimentos. Por exemplo, um revestimento de transição pode ajudar a criar um gradiente na dureza entre um revestimento relativamente duro e um revestimento relativamente mole. Exemplos de revestimentos de transição incluem filmes finos à base de acrilato curado por radiação.

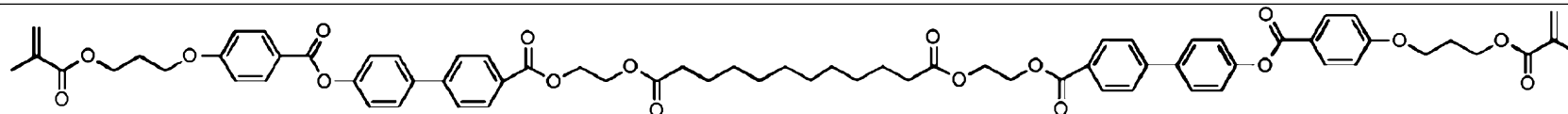
[161] Exemplos de revestimentos protetores incluem revestimentos resistentes à abrasão compreendendo organosilanos, revestimentos resistentes à abrasão compreendendo filmes finos à base de acrilato curado por radiação, revestimentos resistentes à abrasão baseados em materiais inorgânicos, tais como sílica, titânia e/ou zircônia, revestimentos orgânicos resistentes à abrasão do tipo curável por luz ultravioleta, revestimentos com barreira de oxigênio, revestimentos com proteção UV, e suas combinações. Por exemplo, de acordo com uma concretização, o

revestimento protetor pode compreender um primeiro revestimento de um filme fino à base de acrilato curado por radiação e um segundo revestimento compreendendo um organosilano. Exemplos de produtos de revestimentos protetores incluem revestimentos SILVUE® 124 e HI-GARD® da SDC Coatings, Inc. e PPG Industries, Inc. respectivamente.

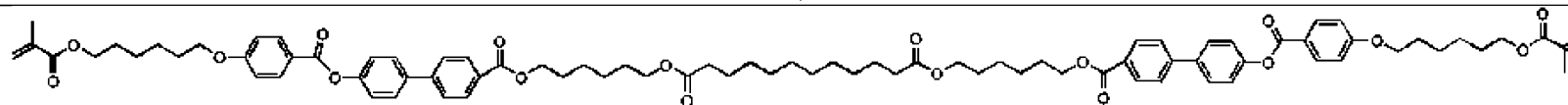
[162] De acordo com concretizações específicas, a presente invenção provê compostos contendo mesógeno tendo as seguintes estruturas conforme descritas na Tabela 1.

TABELA 1 : Estrutura de Compostos Específicos contendo Mesógeno

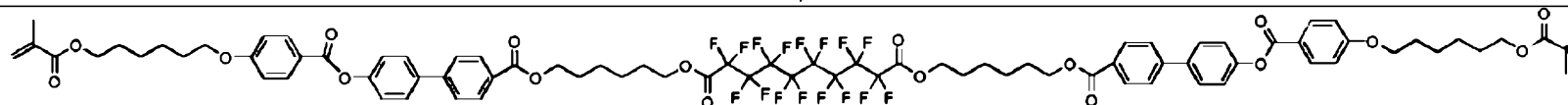
Estrutura e nomenclatura:



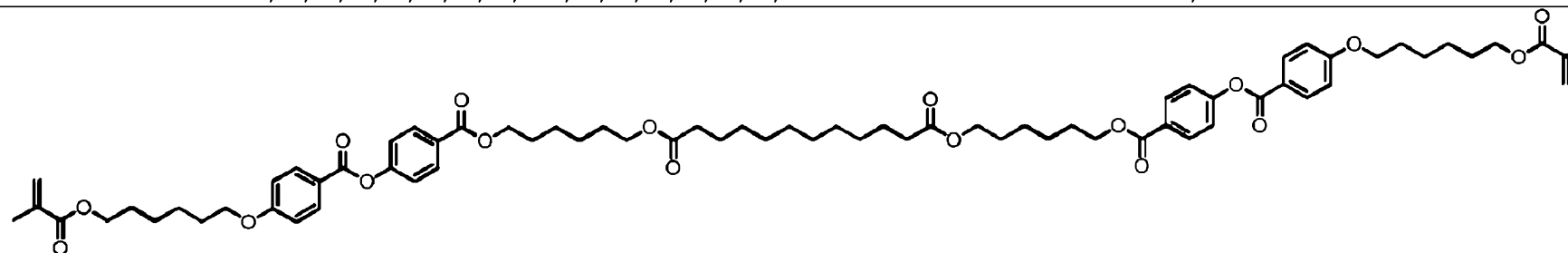
1,12-bis{2-(4-(4-(4-(3-(metacrililoiloxi)propiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)etiloxi)dodecil-1,12-diona



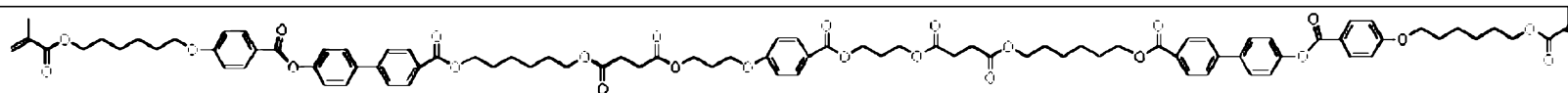
1,12-bis(6-(4-(4-(4-(6-(metacrililoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona



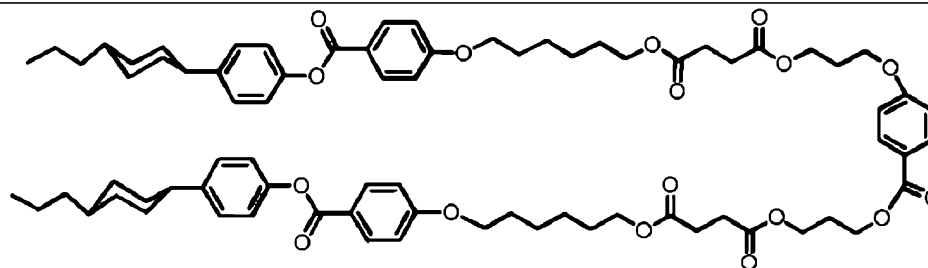
1,10-bis(6-(4-(4-(4-(6-(metacrililoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorodecil-1,10-diona



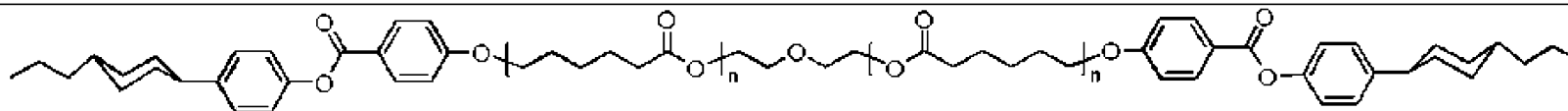
1,12-bis{6-(4-(4-(6-metacrililoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)benzoiloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona



1-{3-(4-(3-(4-(6-(4(4-(4-(6-metacriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)-4-oxobutoiloxi)propiloxi)benzoiloxi)propiloxi}-4-{(6-(4(4-(4-(6-metacriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)}butano-1,4-diona

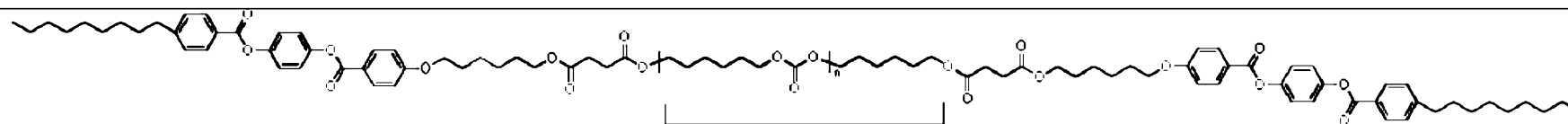


1-{3-(4-(3-(4-(6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)-4-oxobutanoiloxi)propiloxi)benzoiloxi)propiloxi}-4-{6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)butano-1,4-diona



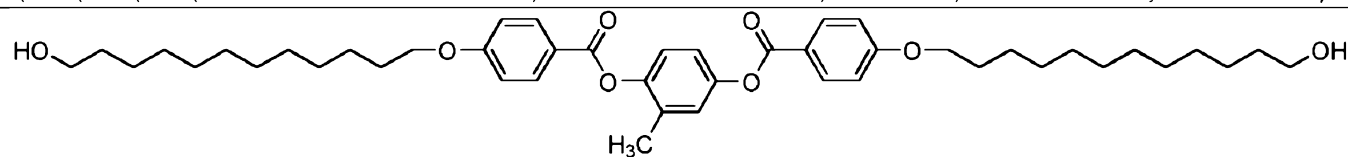
$n \sim 2.2$

2,2'-bis (6-(6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi)hexanoiloxi)-6-hexanoiloxi)dietyléter

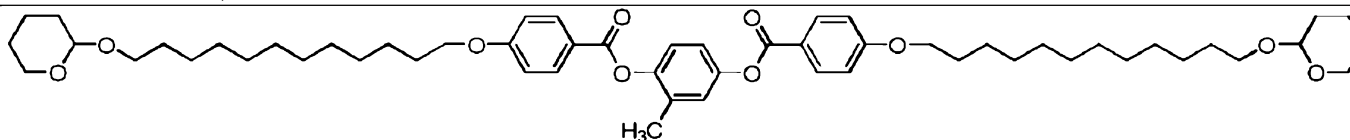


Mn = 860, n~6

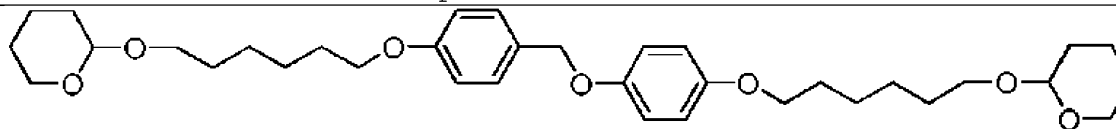
1-{6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(6-(4-(4-(4-nonilbenzoiloxi) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-4-oxobutanoiloxi) hexiloxi)-6-carboniloxihexiloxi)-6-carboniloxihexiloxi)-6-carboniloxihexiloxi)-6-carboniloxihexiloxi)-6-carboniloxihexiloxi)-4-{6-(4-(6-(4-(4-(4-nonilbenzoiloxi) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)butano-1,4-diona



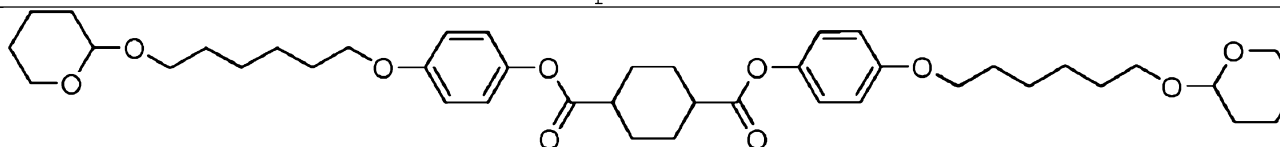
2,5-bis(4-(12-hidroxidodeciloxi)benzoiloxi)tolueno



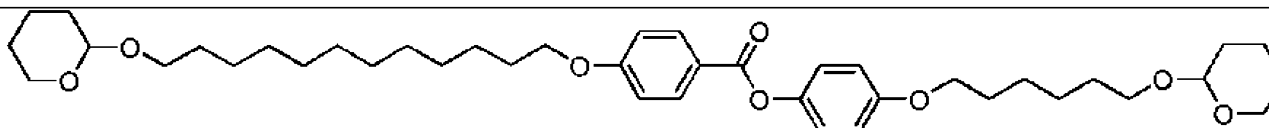
2,5-bis(4-(12-tetrahidro-2H-piran-2-iloxidodeciloxi)benzoiloxi)tolueno



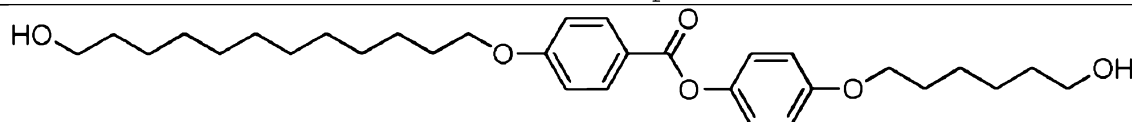
2-(6-(4-(4-(6-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)benziloxi)fenoxi)hexiloxi)tetrahidro-2H-pirano



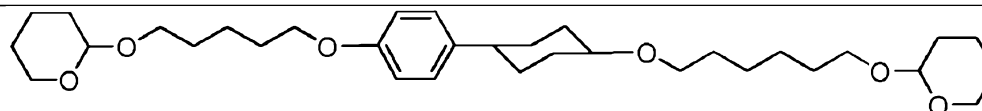
(1R,4R)-bis(4-(6-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)fenil)ciclohexano-1,4-dicarboxilato



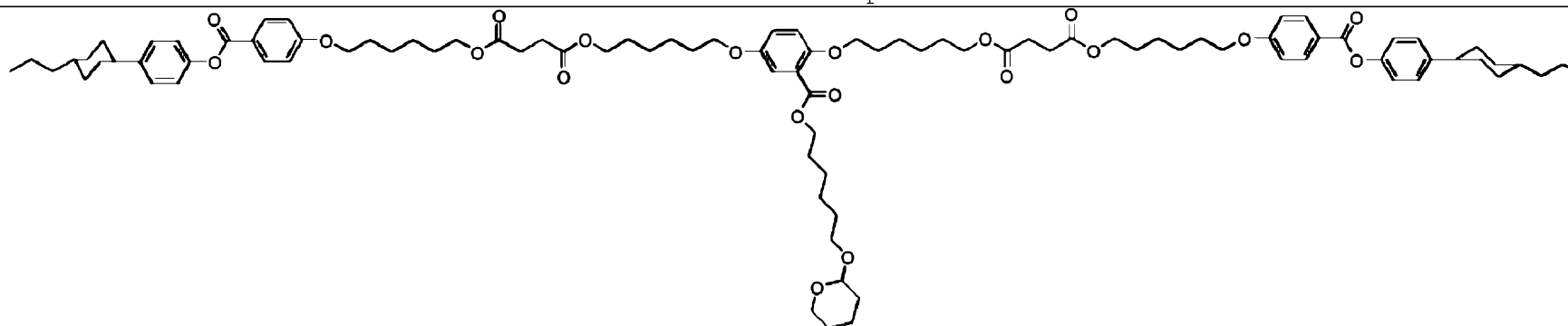
2-(6-(4-(4-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)dodeciloxi)benzoiloxi)fenoxi)hexiloxi)
tetrahydro-2H-pirano



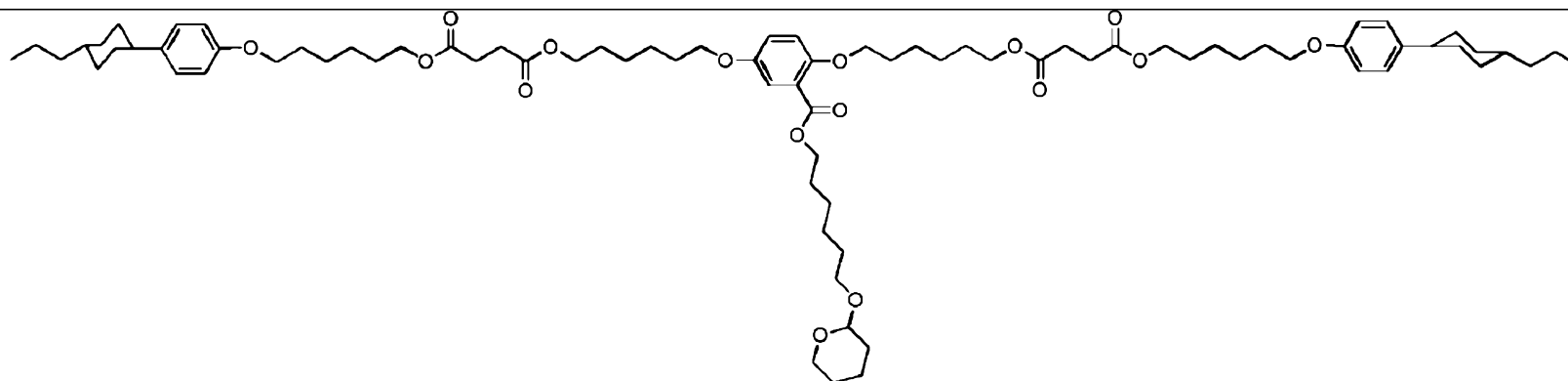
6-(4-(4-(12-hidroxi dodeciloxi)benzoiloxi)fenoxi)hexan-1-ol



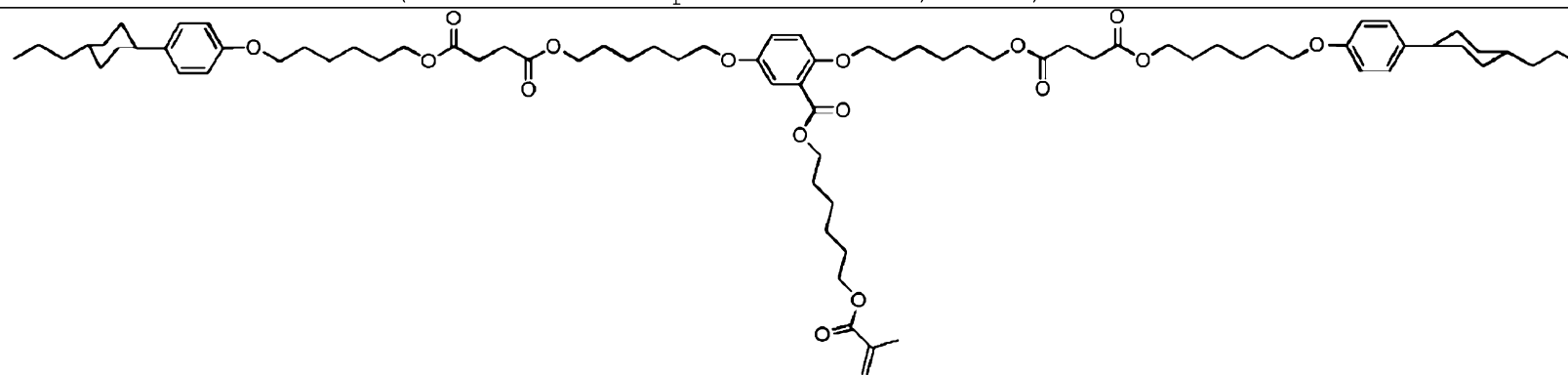
2-(5-(trans-4-(4-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)ciclohexil)benziloxi)pentiloxi)
tetrahydro-2H-pirano



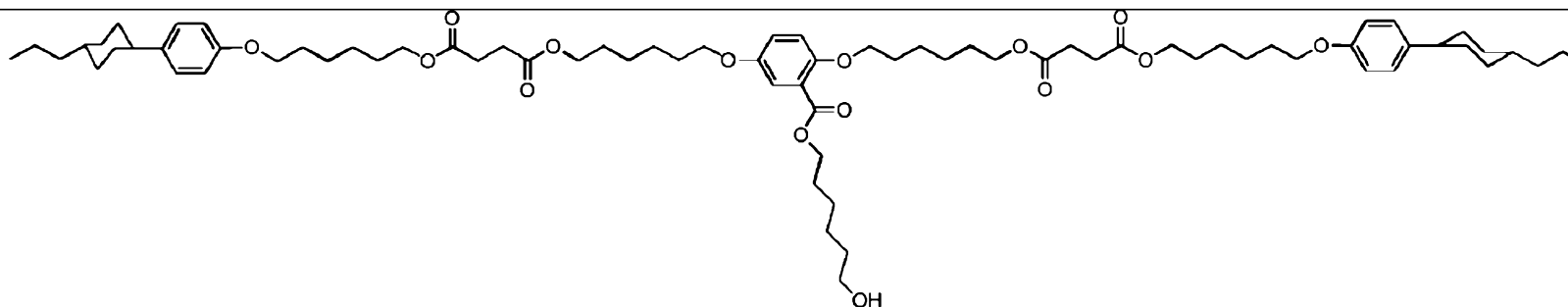
6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexil 2,5-bis(6-(3-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)
fenoxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)-4-oxobutoiloxi)hexiloxi)benzoato



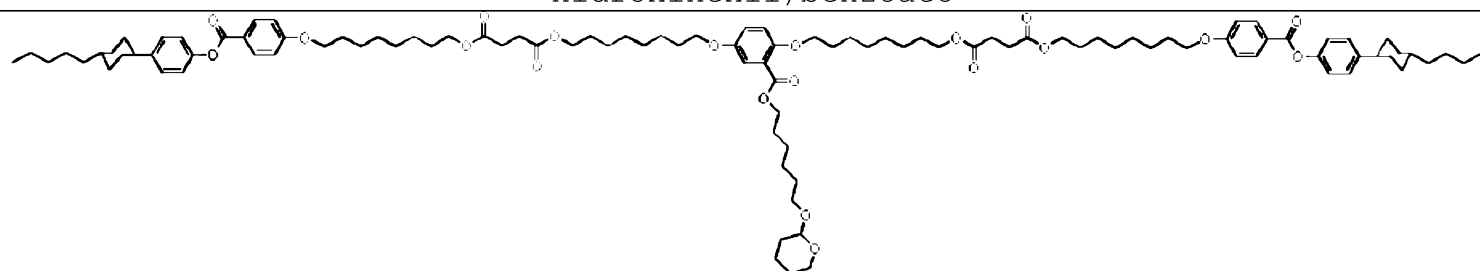
2,5-bis{6-(4-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxi) hexiloxi)-4-oxobutoiloxi) hexiloxi}-1-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi) hexil) benzoato



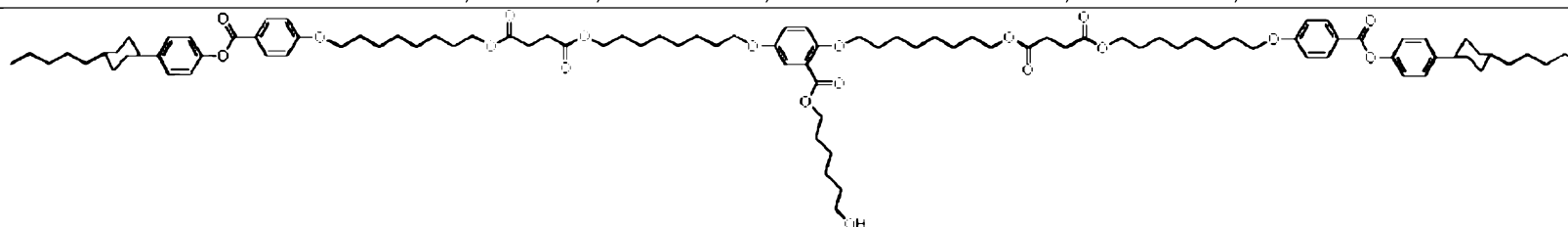
2,5-bis{6-(4-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxi) hexiloxi)-4-oxobutoiloxi) hexiloxi}-1-(6-metacriloiloxihexil) benzoato



2,5-bis{6-(4-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxi) hexiloxi)-4-oxobutoiloxi) hexiloxi}-1-(6-hidroxi hexil) benzoato

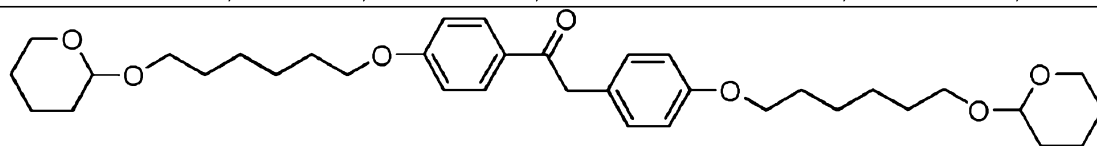


6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi) hexil 2,5-bis(8-(3-(8-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-4-oxobutoiloxi) octiloxi) benzoato

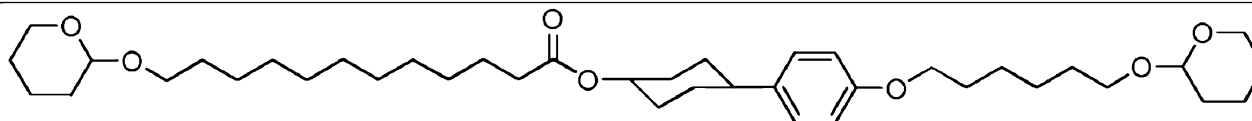


6-hidroxiexila 2,5-bis(8-(3-(8-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxilcarbonil) fenoxi) octiloxi)-4-oxobutoiloxi) octiloxi) benzoato

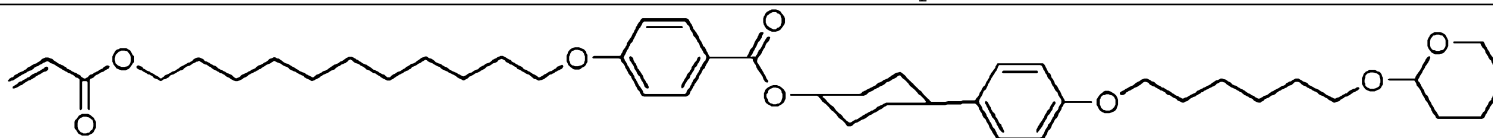
6- metacriloiloxiexila 2,5-bis(8-(3-(8-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxilcarbonil) fenoxi) octiloxi) -4-oxobutoiloxi) octiloxi) benzoato



1,2-bis(4-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)fenil)etanona



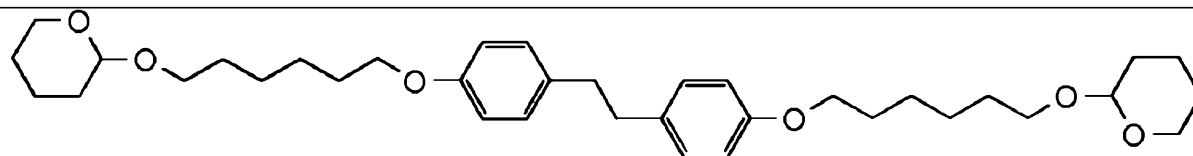
2-(6-(4-(trans-4-(12-(1-tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)dodecanoiloxi)ciclohexil)fenoxi)hexiloxi)tetrahydro-2H-pirano



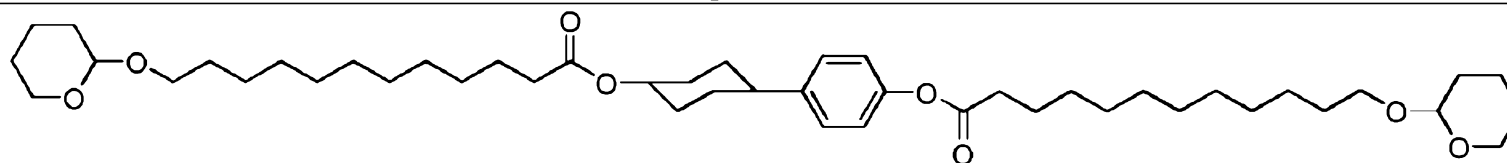
1-(11-(4-(trans-4-(4-(6-(1-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)fenil)ciclohexiloxycarbonil)fenoxi)undecanoxi)prop-2-en-1-ona

CCCCC12CCC(CC1)CC(C2)c3ccc(OCCCCCCCC(=O)OCCCCCCCC(=O)OC(C)=C)cc3
$$n \sim 3.1$$
CCCCC12CCC(CC1)C3=CC=C(OC(=O)C4=CC=C(OCCOCCCCOCCOC(=O)CCCCOCCOC(=O)CCCCOCCOC(=O)CCCCOCCO)C4)C=C3
$$n \sim 23.1$$

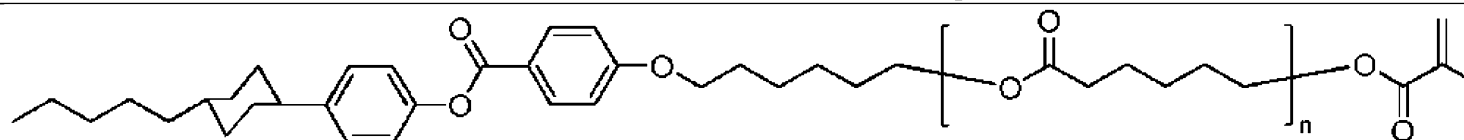
Petição 870180168634, de 28/12/2018, pág. 106/179



1,2-bis(4-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)fenil)etano

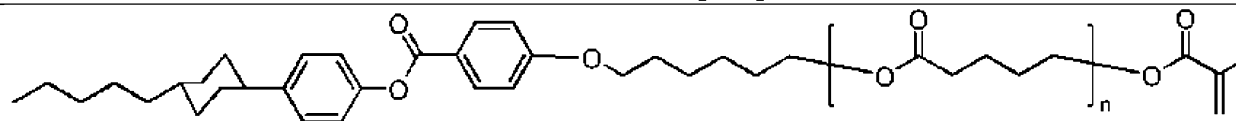


2-(6-(trans-4-(4-(12-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)dodecanoiloxi)ciclohexil)fenoxi)-12-oxododecanoxi)tetrahydro-2H-pirano



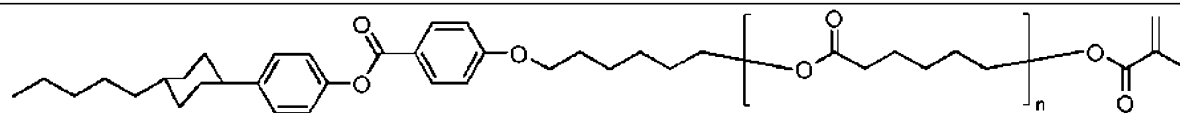
n~7.5

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxycarbonil)fenoxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



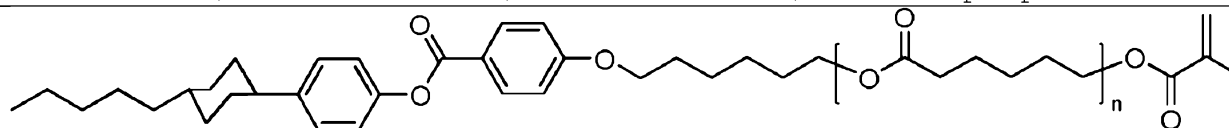
n~4.5

1-(5-(5-(5-(5-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxycarbonil)fenoxi)hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



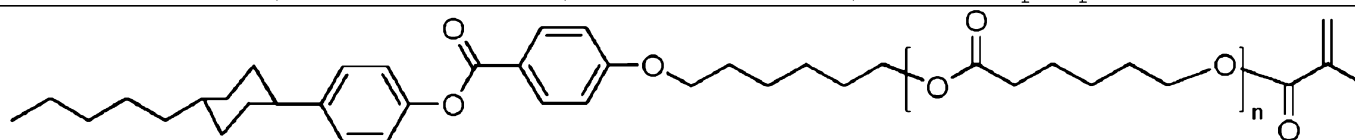
n~2.3

1-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



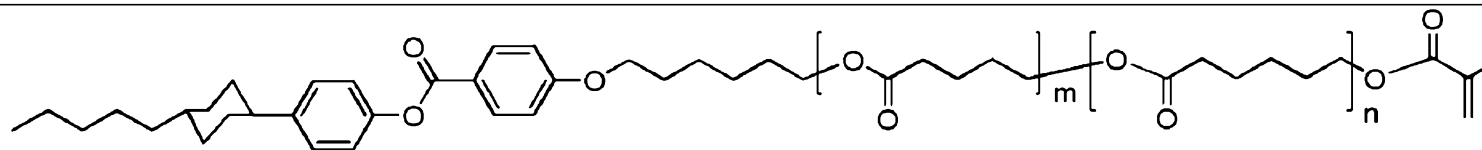
n ~ 11.0

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



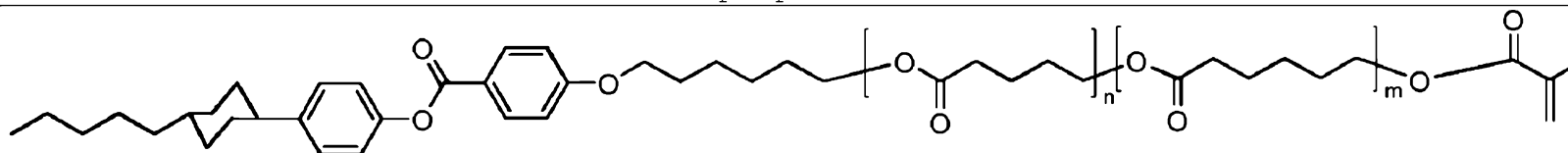
n ~ 15.0

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



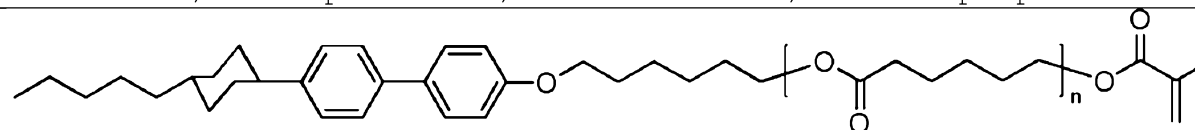
$$m+n \sim 8.0$$

1-(6-(5-(5-(6-(5-(6-(5-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



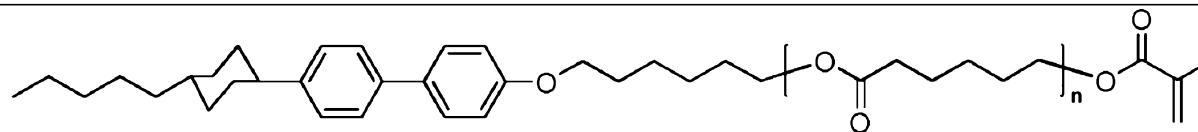
$$m+n \sim 3$$

1-(6-(5-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



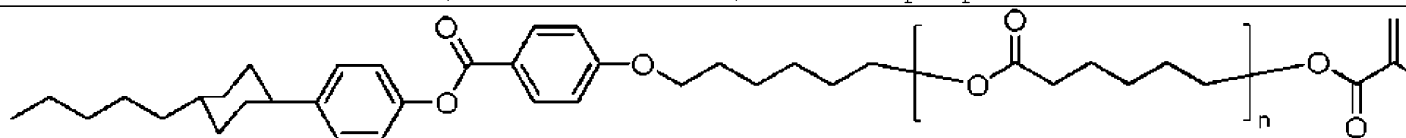
$$n \sim 3.0$$

1-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



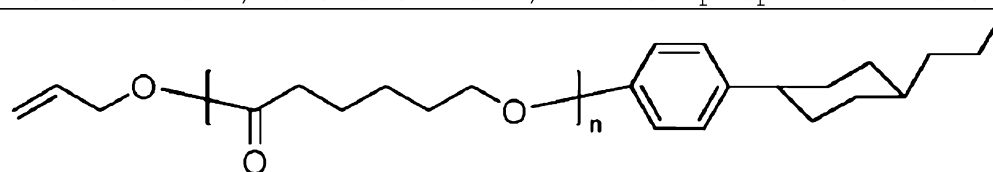
$$n \sim 8$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



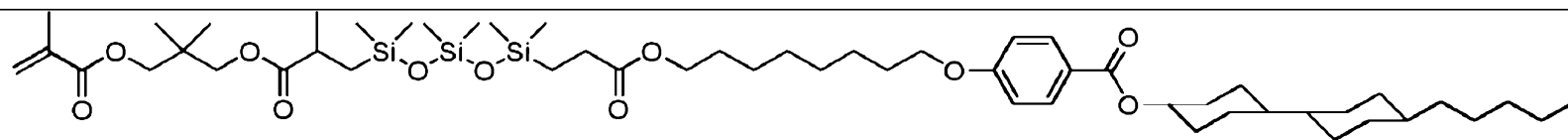
$$n \sim 8$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) fenil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

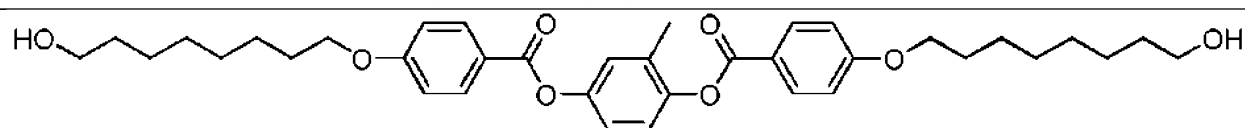


$$n \sim 8$$

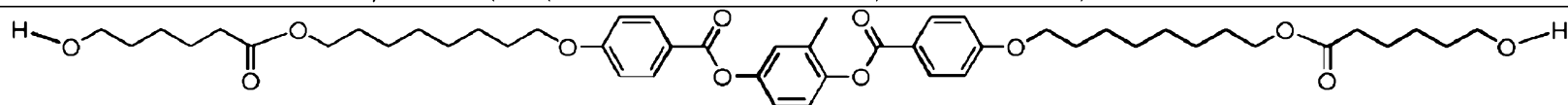
1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil) feniloxi) hexanoil) hexanoil) hexanoil) hexanoil) hexanoil) hexanoil) hexanoil)-prop-2-eno



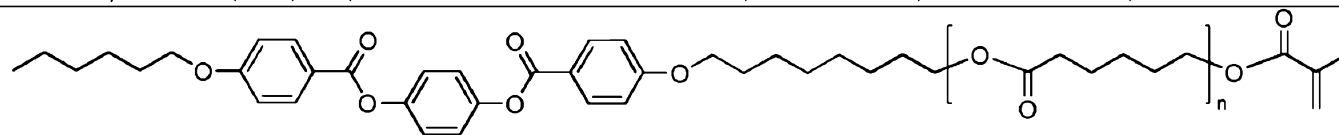
1-{3-(3-metacrililoiloxi-2,2-dimetilpropiloxi)-3-oxo-2-metilpropil}-3-{(8-(4-(trans-4-(trans-4-pentilciclohexil)ciclohexiloxicarbonil)fenoxi)octiloxicarbonil)etil)}-hexametilenetrisiloxano



2,5-bis(4-(8-hidroxiociloxi)benzoiloxi)tolueno

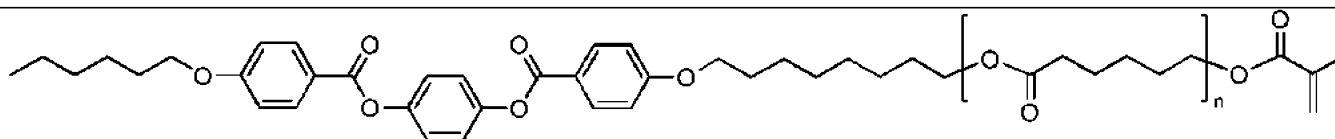


2,5-bis(4-(8-(6-hidroxihexiloxi)octiloxi)benzoiloxi)tolueno

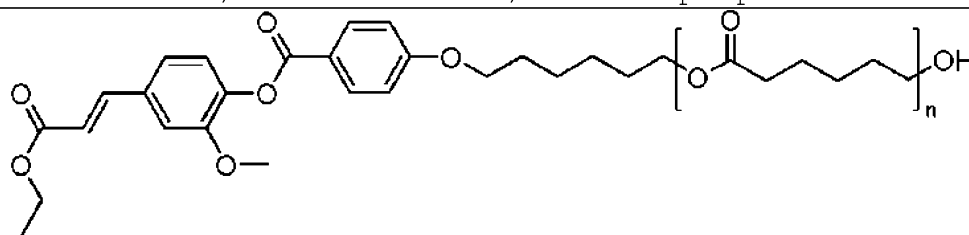


$n \sim 7$

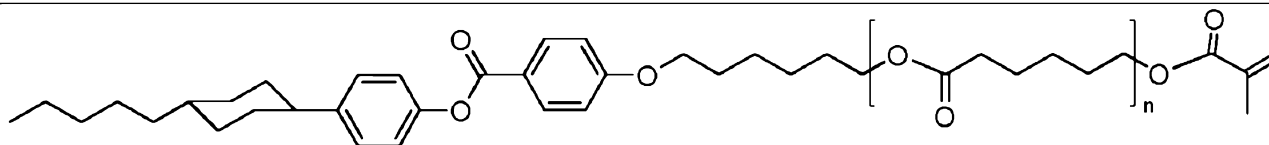
1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-hexiloxibenzoiloxi)fenoxicarbonil)fenoxi)octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 3.0$

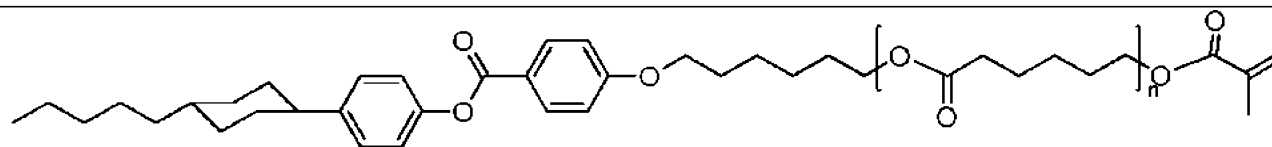
1-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-hexiloxibenzoiloxi) fenoxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 1.5$

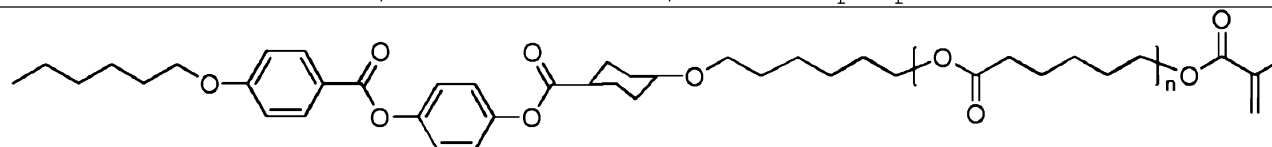
cinamato de 4-{4-(6-(6-(6-hidroxihexanoiloxi)hexanoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi}-3-metoxi-1-etila


 $n \sim 9.0$

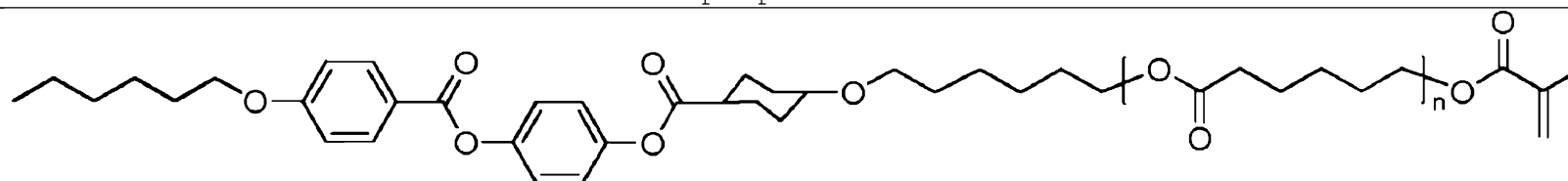
1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 1.8$

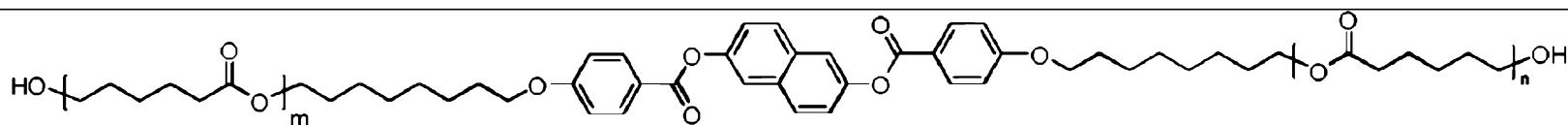
1-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 9.6$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-hexiloxibenzoiloxi) fenoxicarbonil) ciclohexiloxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

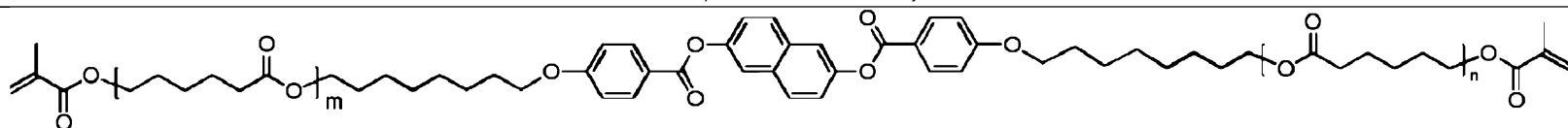

 $n \sim 3.2$

1-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-hexiloxibenzoiloxi) fenoxicarbonil) ciclohexiloxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



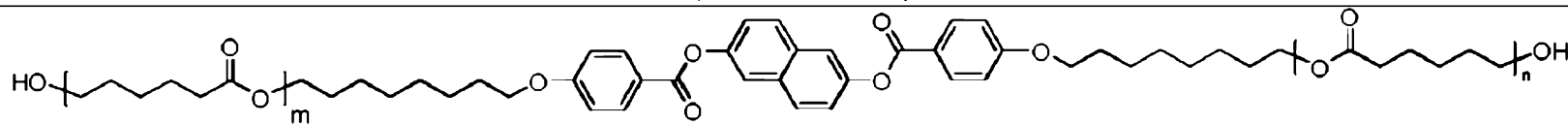
$$m+n \sim 5.0$$

2,8-di{4-(6-(6-(6-(6-(6-hidroxihexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)benzoiloxi}naftaleno



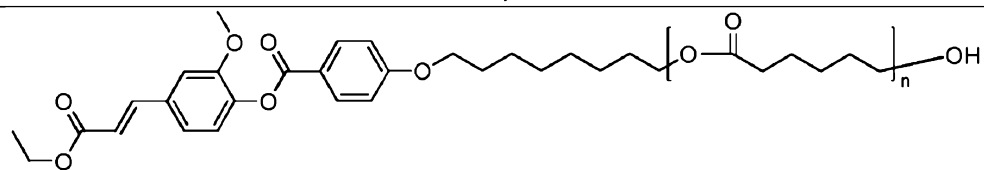
$$m+n \sim 5.0$$

2,8-di{4-(6-(6-(6-(6-(6-(metacriloiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)benzoiloxi}naftaleno



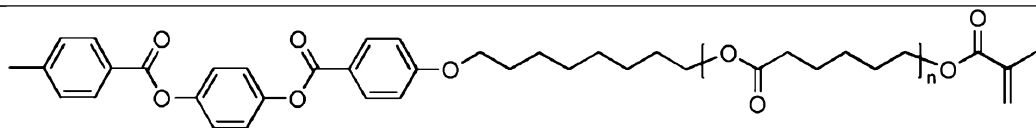
$$m+n \sim 3.0$$

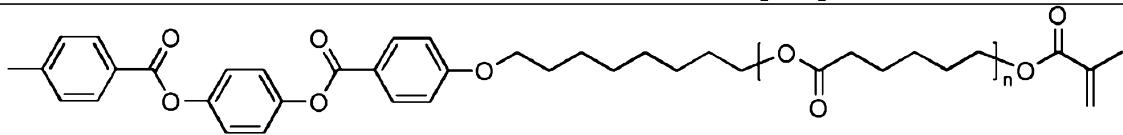
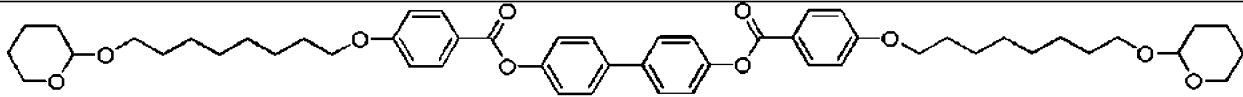
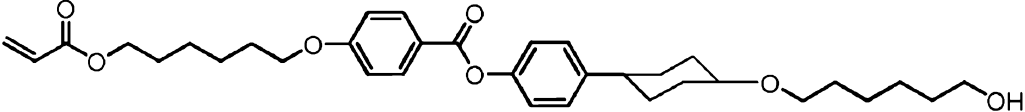
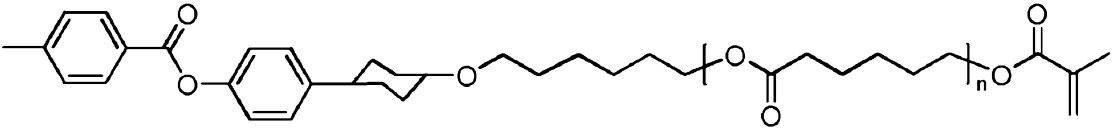
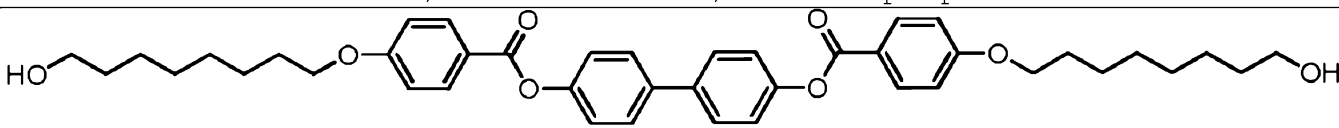
2,8-di{4-(6-(6-(6-(6-(6-hidroxihexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)benzoiloxi}naftaleno



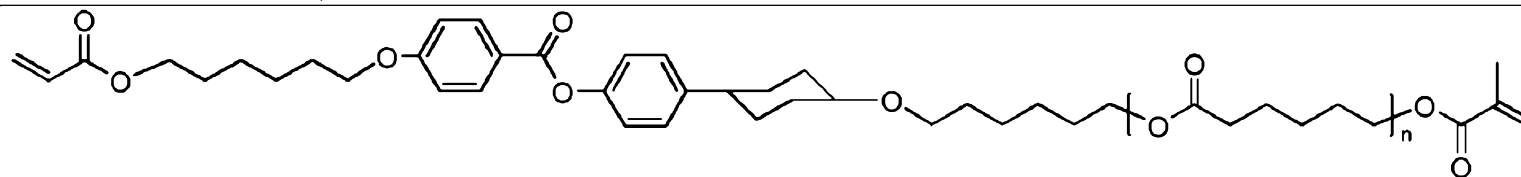
$$n \sim 1.5$$

cinamato de 4-{4-(6-(6-(6-hidroxihexanoiloxi)hexanoiloxil)octiloxi)benzoiloxi}-3-metoxi-1-etila



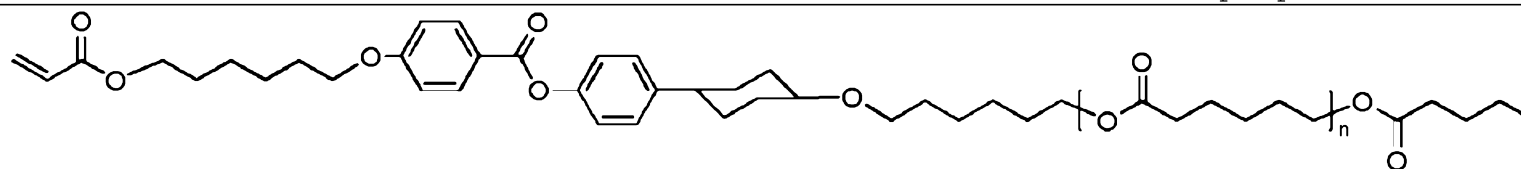
$n \sim 8$ 1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

$n \sim 3$ 1-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

4,4'-bis(4-(8-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi) octiloxi) benzoiloxi) bifenila 
1-(6-(4-(4-(trans-4-(6-hidroxi hexiloxi) ciclohexil) feniloxicarbonil) feniloxi) hexiloxi) prop-2-en-1-ona 
$n \sim 3.3$ 1-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-metilbenzoiloxi) fenil) ciclohexiloxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


4,4'-bis(4-(8-hidroxiocetiloxi)benzoiloxi)bifenila



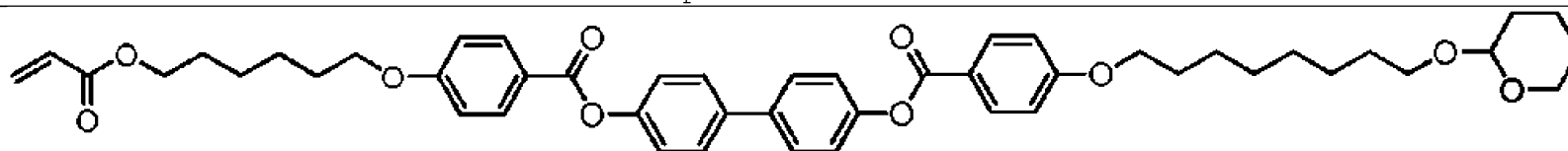
n ~ 3.5

1-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-(6-acrililoiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)ciclohexiloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

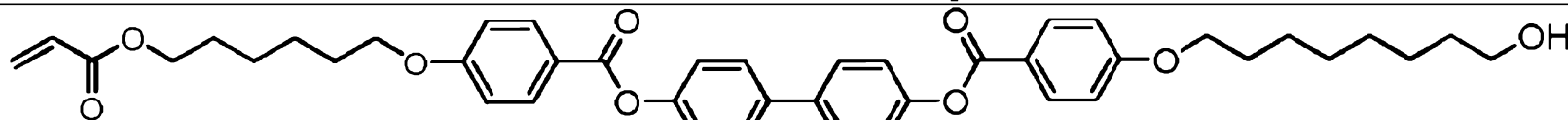


n ~ 5.0

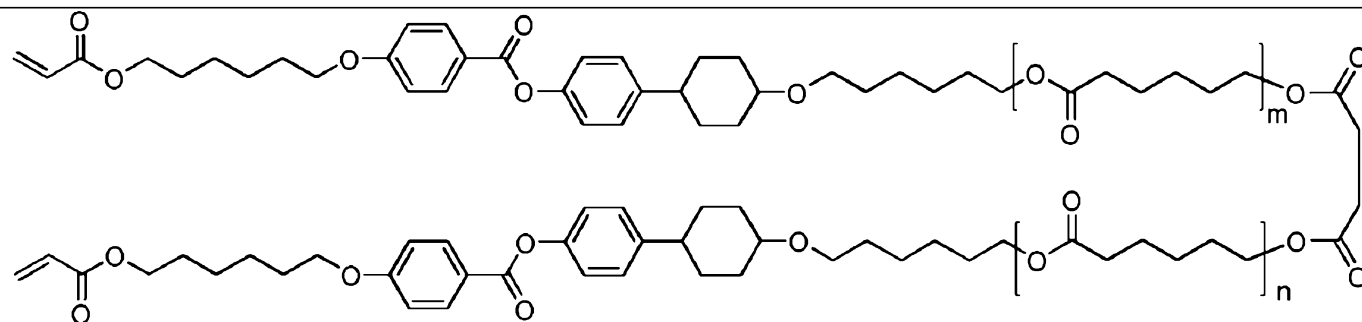
1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-(6-acrililoiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)ciclohexiloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)pentan-1-ona



2-(8-(4-(4-(4-(4-(6-acrililoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)feniloxicarbonil)fenoxi)ocetiloxi)tetrahidro-2H-pirano

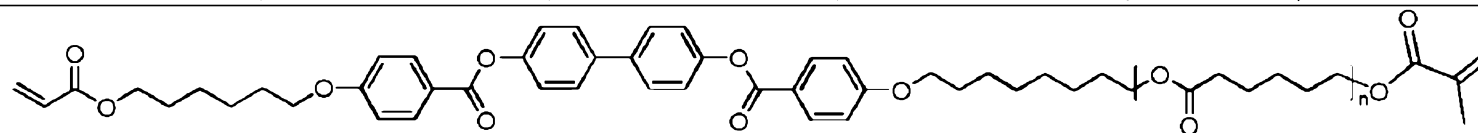


8-(4-(4-(4-(4-(6-acrililoiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)feniloxicarbonil)fenoxi)octan-1-ol



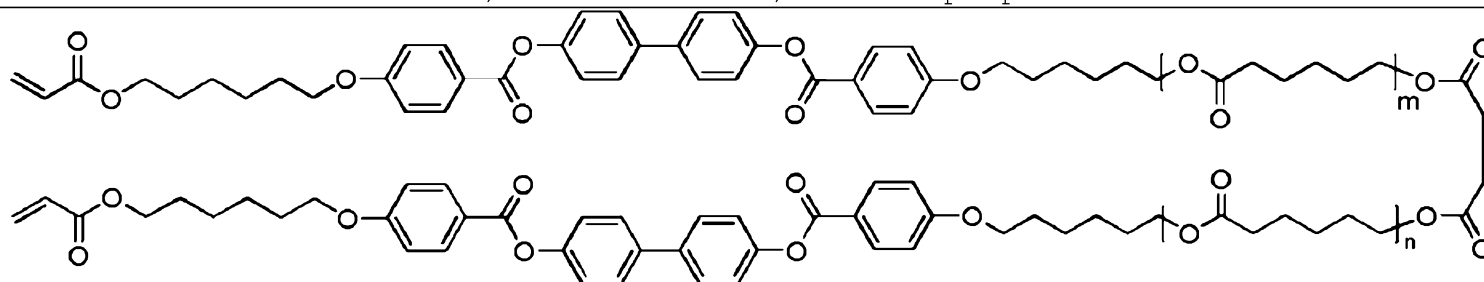
$$m+n \sim 9.7$$

1,4-bis{ (6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)ciclohexiloxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi) butan-1,4-diona



$$n \sim 2.1$$

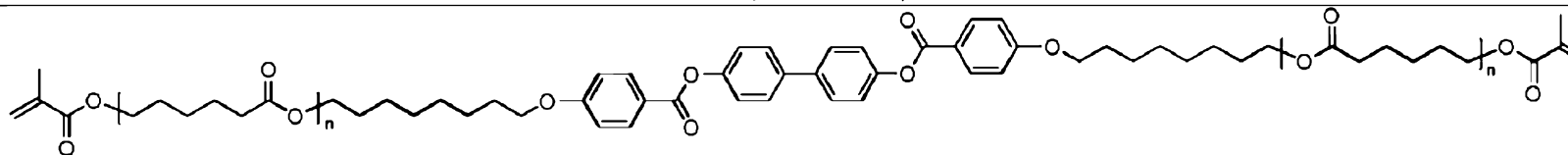
1-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)feniloxi)octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



$$m+n \sim 7.2$$

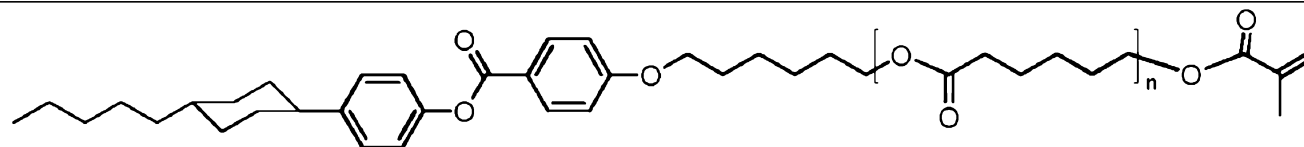
1,4-bis{ (6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)

feniloxicarbonil) feniloxi) hexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) butan-1,4-diona



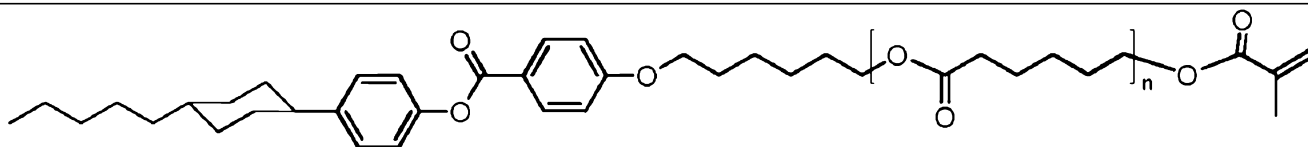
cada $n \sim 1$

1-(6-(8-(4-(4-(4-(4-(8-(6-metacriloiloxi) hexiloiloxi) octiloxi) benzoiloxi) fenil) feniloxicarbonil) feniloxi) octiloxi) -6-oxohexiloxi) -2-metilprop-2-en-1-ona



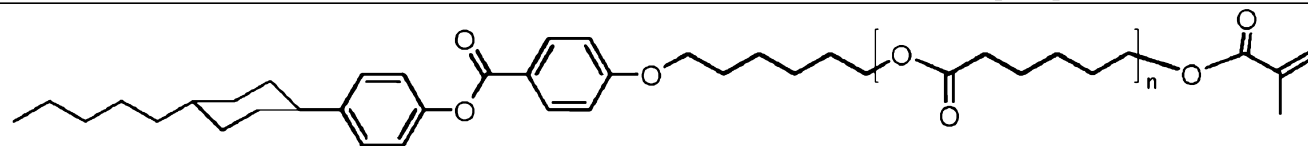
$n \sim 8.15$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -6-oxohexiloxi) -2-metilprop-2-en-1-ona



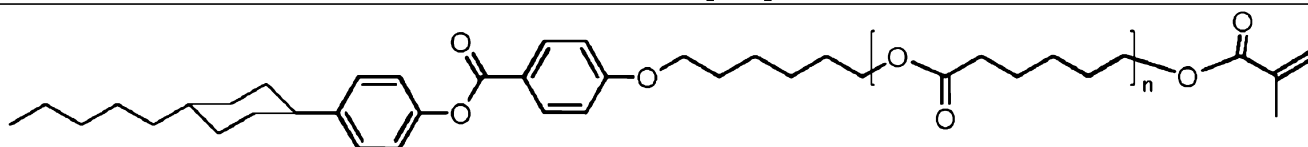
$$n \sim 3.15$$

1-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



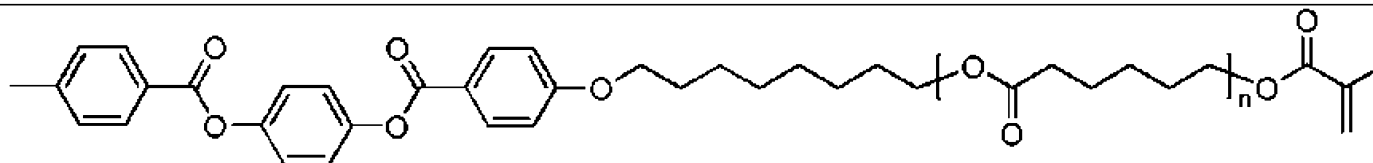
$$n \sim 11$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



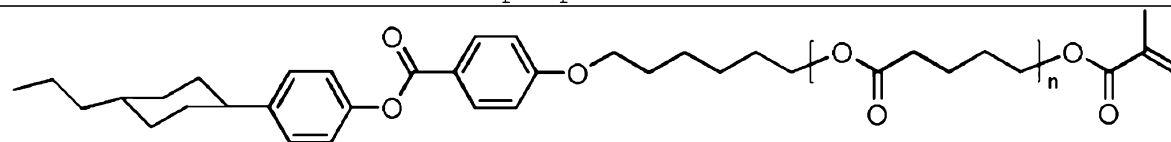
$$n \sim 6$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



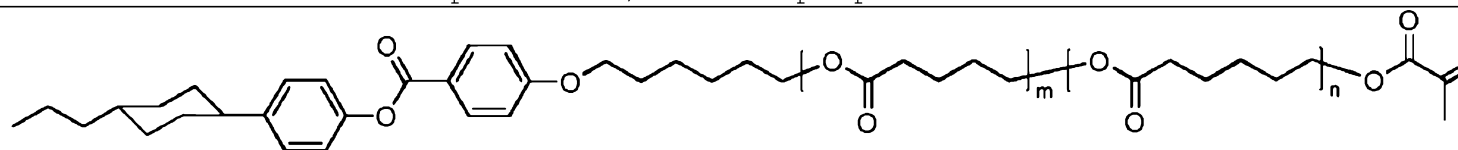
$$n \sim 1.28$$

1-(6-(6-(8-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



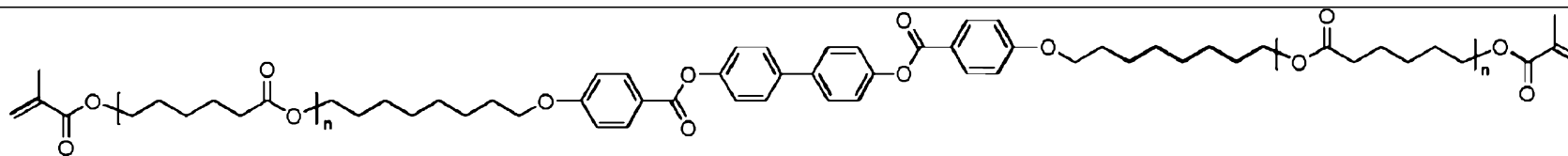
$$n \sim 6.4$$

1-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



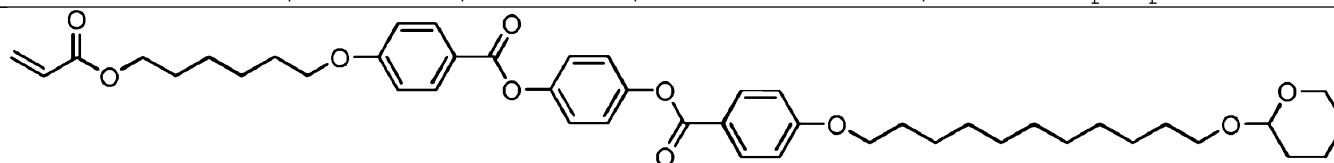
$$m+n \sim 7.1$$

1-(5-(5-(6-(5-(6-(5-(6-(6-(4-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-6-oxohexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

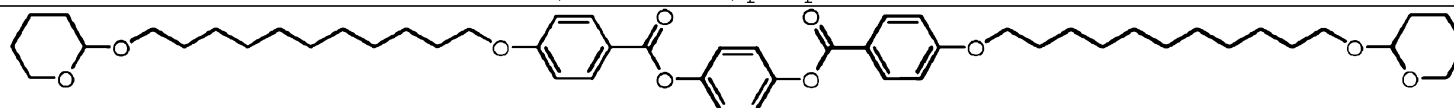


cada $n \sim 1.0$

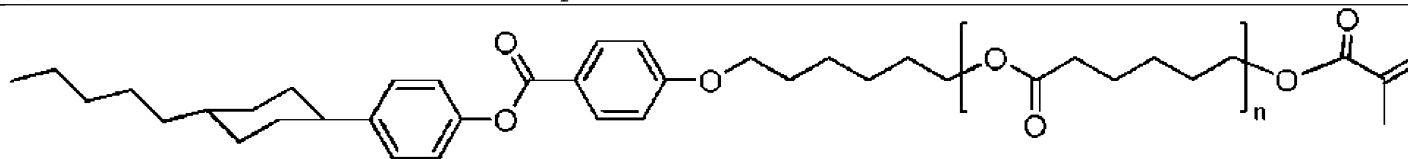
1-(6-(8-(4-(4-(4-(4-(8-(6-metacrililoiloxi)hexiloiloxi)octiloxi)benzoiloxi)fenil)
feniloxicarbonil)feniloxi)octiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



1-(11-(4-(4-(4-(6-(11-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)undecaniloxi)benzoiloxi)fenoxicarbonil)
fenoxi)hexiloxi)prop-2-en-1-ona

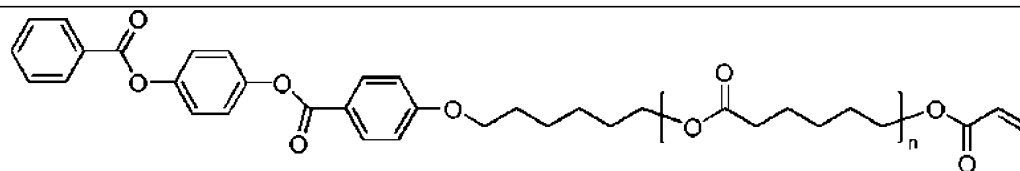


1,4-bis(4-(11-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)undecaniloxi)benzoiloxi)benzeno



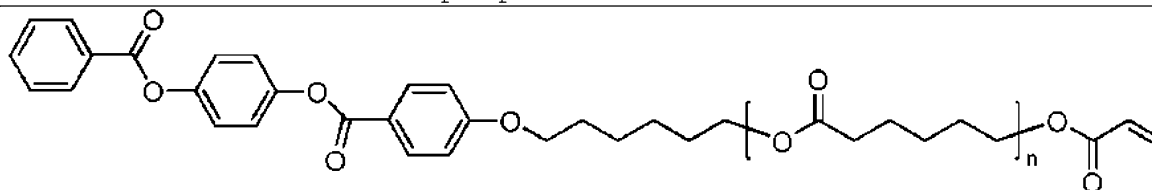
$n \sim 2.1$

1-(6-(6-(6-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-
oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



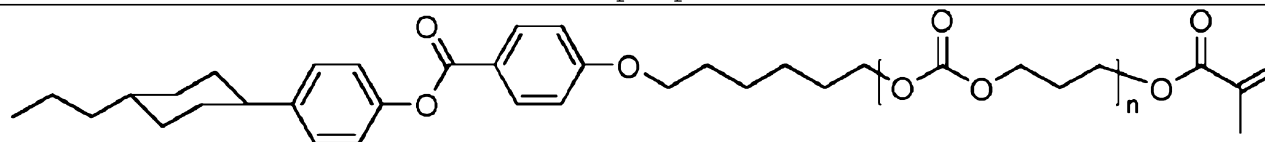
$$n \sim 1.7$$

1-(6-(6-(6-(4-(4-benzoiloxifenoxicarbonil) fenoxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)prop-2-en-1-ona



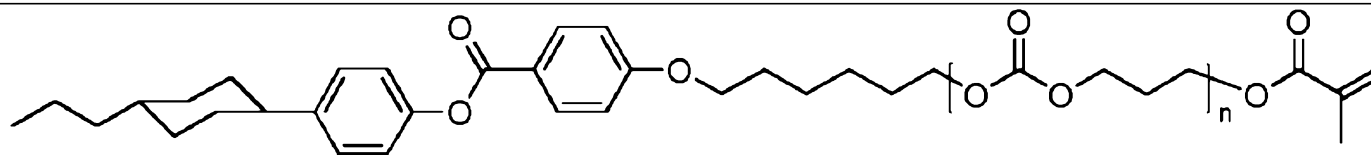
$$n \sim 7$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-benzoiloxifenoxicarbonil) fenoxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)prop-2-en-1-ona

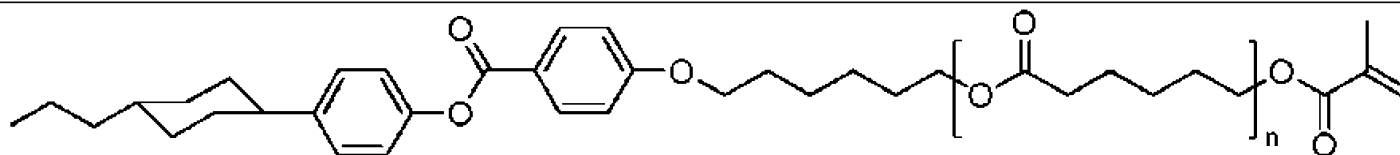


$$n \sim 1.7$$

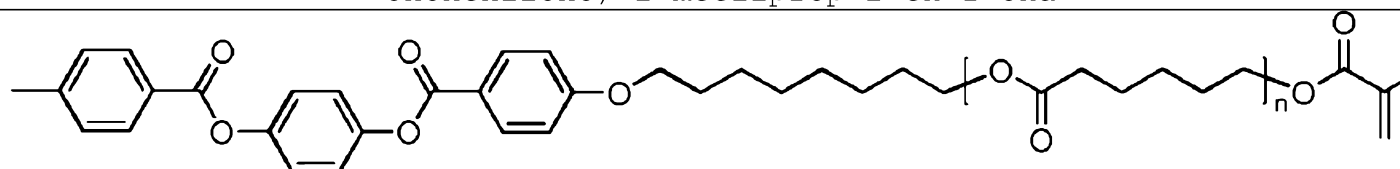
1-(3-(3-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi)hexiloxi)-3-carboniloxipropiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 3.5$

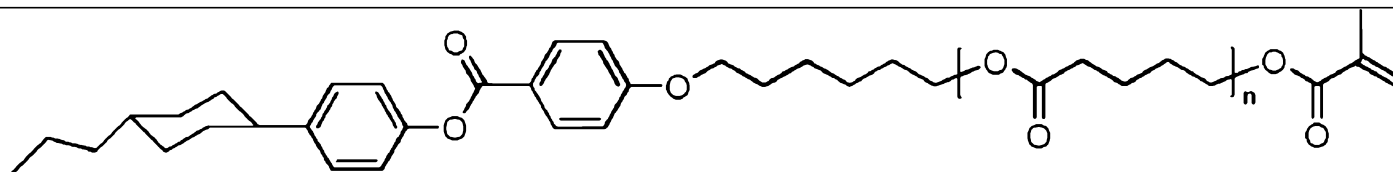
1-(3-(3-(3-(3-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-3-carboniloxipropiloxi)-3-carboniloxipropiloxi)-3-carboniloxipropiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona


 $n \sim 2.0$

1-(6-(6-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxo)-2-metilprop-2-en-1-ona

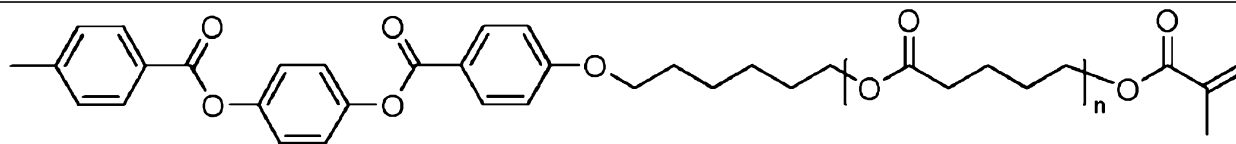

 $n \sim 7.7$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



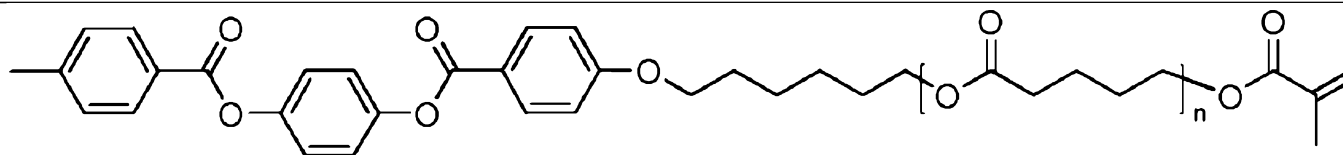
$$n \sim 1$$

1-(5-(6-(4-(trans-4-propilciclohexil) fenoxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



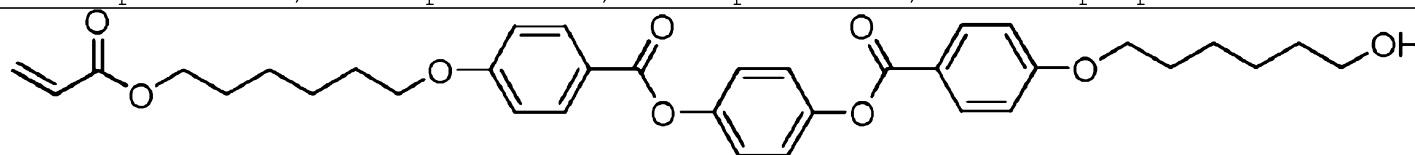
$$n \sim 1.0$$

1-(5-(6-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

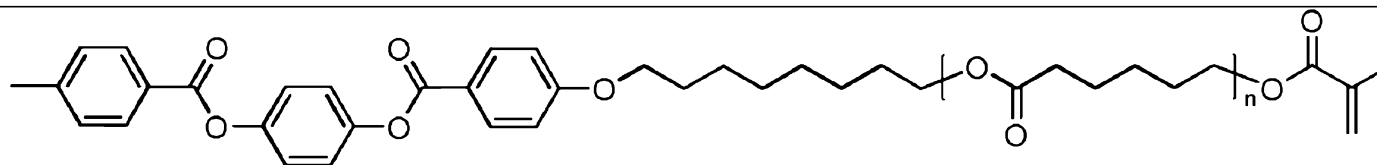


$$n \sim 8.1$$

1-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(6-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

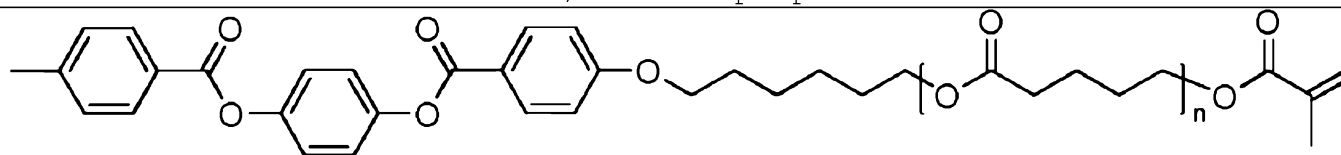


2-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxi) hexiloxi) benzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) hexan-1-ol



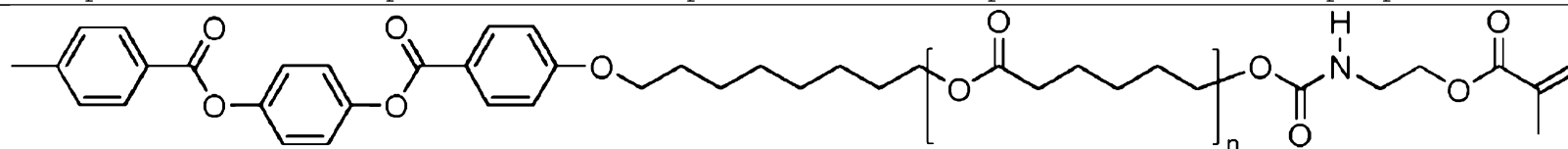
$$n \sim 7$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



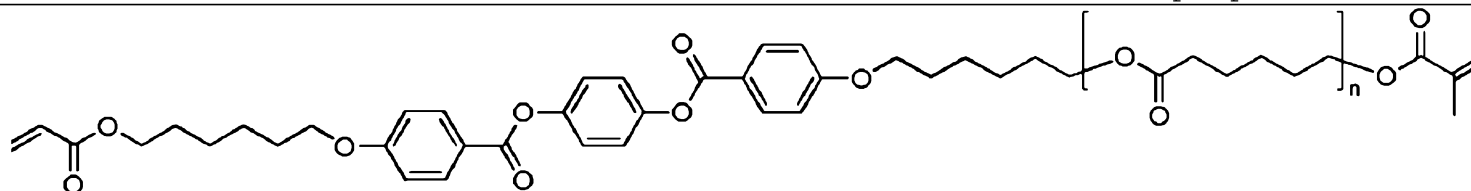
$$n \sim 8.7$$

1-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(5-(6-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



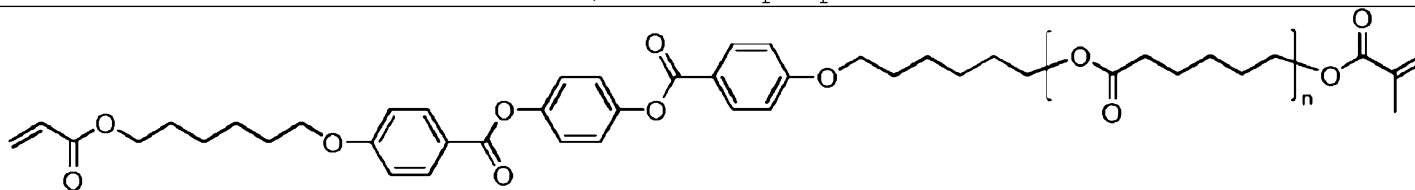
$$n \sim 8.3$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-1-carbonilaminoetiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



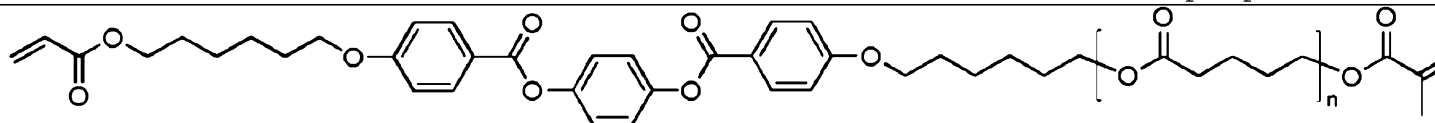
n ~ 8

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)feniloxicarbonil) feniloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



n ~ 3

1-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)feniloxicarbonil)feniloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



n ~ 1.3

1-(5-(5-(5-(5-(5-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)feniloxicarbonil)feniloxi)hexiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-5-oxopentiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



1-(6-(6-(6-(11-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)feniloxicarbonil)feniloxi)undecaniloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona



1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-metoxibenzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona

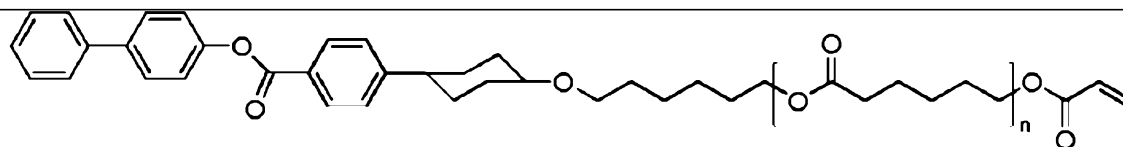


1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-metilbenzoiloxi) fenil)ciclohexiloxi)
hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-
oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)prop-2-en-1-ona

[illegible]CCOC1=CC=C(C=C1)OC(=O)C2=CC=C(C=C2)OC(=O)C3=CC=C(C=C3)OCCCCCC([O]C(=O)CCCCCCCC(=O)O)nOC(=O)C=CO=C(OCC)C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)c2cc(C(F)(F)F)ccc2C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)c4ccc(cc4)C(=O)c5ccc(cc5)C(=O)c6ccc(cc6)C(=O)c7ccc(cc7)C(=O)c8ccc(cc8)C(=O)c9ccc(cc9)C(=O)c10ccc(cc10)C(=O)c11ccc(cc11)C(=O)c12ccc(cc12)C(=O)c13ccc(cc13)C(=O)c14ccc(cc14)C(=O)c15ccc(cc15)C(=O)c16ccc(cc16)C(=O)c17ccc(cc17)C(=O)c18ccc(cc18)C(=O)c19ccc(cc19)C(=O)c20ccc(cc20)C(=O)c21ccc(cc21)C(=O)c22ccc(cc22)C(=O)c23ccc(cc23)C(=O)c24ccc(cc24)C(=O)c25ccc(cc25)C(=O)c26ccc(cc26)C(=O)c27ccc(cc27)C(=O)c28ccc(cc28)C(=O)c29ccc(cc29)C(=O)c30ccc(cc30)C(=O)c31ccc(cc31)C(=O)c32ccc(cc32)C(=O)c33ccc(cc33)C(=O)c34ccc(cc34)C(=O)c35ccc(cc35)C(=O)c36ccc(cc36)C(=O)c37ccc(cc37)C(=O)c38ccc(cc38)C(=O)c39ccc(cc39)C(=O)c40ccc(cc40)C(=O)c41ccc(cc41)C(=O)c42ccc(cc42)C(=O)c43ccc(cc43)C(=O)c44ccc(cc44)C(=O)c45ccc(cc45)C(=O)c46ccc(cc46)C(=O)c47ccc(cc47)C(=O)c48ccc(cc48)C(=O)c49ccc(cc49)C(=O)c50ccc(cc50)C(=O)c51ccc(cc51)C(=O)c52ccc(cc52)C(=O)c53ccc(cc53)C(=O)c54ccc(cc54)C(=O)c55ccc(cc55)C(=O)c56ccc(cc56)C(=O)c57ccc(cc57)C(=O)c58ccc(cc58)C(=O)c59ccc(cc59)C(=O)c60ccc(cc60)C(=O)c61ccc(cc61)C(=O)c62ccc(cc62)C(=O)c63ccc(cc63)C(=O)c64ccc(cc64)C(=O)c65ccc(cc65)C(=O)c66ccc(cc66)C(=O)c67ccc(cc67)C(=O)c68ccc(cc68)C(=O)c69ccc(cc69)C(=O)c70ccc(cc70)C(=O)c71ccc(cc71)C(=O)c72ccc(cc72)C(=O)c73ccc(cc73)C(=O)c74ccc(cc74)C(=O)c75ccc(cc75)C(=O)c76ccc(cc76)C(=O)c77ccc(cc77)C(=O)c78ccc(cc78)C(=O)c79ccc(cc79)C(=O)c80ccc(cc80)C(=O)c81ccc(cc81)C(=O)c82ccc(cc82)C(=O)c83ccc(cc83)C(=O)c84ccc(cc84)C(=O)c85ccc(cc85)C(=O)c86ccc(cc86)C(=O)c87ccc(cc87)C(=O)c88ccc(cc88)C(=O)c89ccc(cc89)C(=O)c90ccc(cc90)C(=O)c91ccc(cc91)C(=O)c92ccc(cc92)C(=O)c93ccc(cc93)C(=O)c94ccc(cc94)C(=O)c95ccc(cc95)C(=O)c96ccc(cc96)C(=O)c97ccc(cc97)C(=O)c98ccc(cc98)C(=O)c99ccc(cc99)C(=O)c100ccc(cc100)C(=O)c101ccc(cc101)C(=O)c102ccc(cc102)C(=O)c103ccc(cc103)C(=O)c104ccc(cc104)C(=O)c105ccc(cc105)C(=O)c106ccc(cc106)C(=O)c107ccc(cc107)C(=O)c108ccc(cc108)C(=O)c109ccc(cc109)C(=O)c110ccc(cc110)C(=O)c111ccc(cc111)C(=O)c112ccc(cc112)C(=O)c113ccc(cc113)C(=O)c114ccc(cc114)C(=O)c115ccc(cc115)C(=O)c116ccc(cc116)C(=O)c117ccc(cc117)C(=O)c118ccc(cc118)C(=O)c119ccc(cc119)C(=O)c120ccc(cc120)C(=O)c121ccc(cc121)C(=O)c122ccc(cc122)C(=O)c123ccc(cc123)C(=O)c124ccc(cc124)C(=O)c125ccc(cc125)C(=O)c126ccc(cc126)C(=O)c127ccc(cc127)C(=O)c128ccc(cc128)C(=O)c129ccc(cc129)C(=O)c130ccc(cc130)C(=O)c131ccc(cc131)C(=O)c132ccc(cc132)C(=O)c133ccc(cc133)C(=O)c134ccc(cc134)C(=O)c135ccc(cc135)C(=O)c136ccc(cc136)C(=O)c137ccc(cc137)C(=O)c138ccc(cc138)C(=O)c139ccc(cc139)C(=O)c140ccc(cc140)C(=O)c141ccc(cc141)C(=O)c142ccc(cc142)C(=O)c143ccc(cc143)C(=O)c144ccc(cc144)C(=O)c145ccc(cc145)C(=O)c146ccc(cc146)C(=O)c147ccc(cc147)C(=O)c148ccc(cc148)C(=O)c149ccc(cc149)C(=O)c150ccc(cc150)C(=O)c151ccc(cc151)C(=O)c152ccc(cc152)C(=O)c153ccc(cc153)C(=O)c154ccc(cc154)C(=O)c155ccc(cc155)C(=O)c156ccc(cc156)C(=O)c157ccc(cc157)C(=O)c158ccc(cc158)C(=O)c159ccc(cc159)C(=O)c160ccc(cc160)C(=O)c161ccc(cc161)C(=O)c162ccc(cc162)C(=O)c163ccc(cc163)C(=O)c164ccc(cc164)C(=O)c165ccc(cc165)C(=O)c166ccc(cc166)C(=O)c167ccc(cc167)C(=O)c168ccc(cc168)C(=O)c169ccc(cc169)C(=O)c170ccc(cc170)C(=O)c171ccc(cc171)C(=O)c172ccc(cc172)C(=O)c173ccc(cc173)C(=O)c174ccc(cc174)C(=O)c175ccc(cc175)C(=O)c176ccc(cc176)C(=O)c177ccc(cc177)C(=O)c178ccc(cc178)C(=O)c179ccc(cc179)C(=O)c180ccc(cc180)C(=O)c181ccc(cc181)C(=O)c182ccc(cc182)C(=O)c183ccc(cc183)C(=O)c184ccc(cc184)C(=O)c185ccc(cc185)C(=O)c186ccc(cc186)C(=O)c187ccc(cc187)C(=O)c188ccc(cc188)C(=O)c189ccc(cc189)C(=O)c190ccc(cc190)C(=O)c191ccc(cc191)C(=O)c192ccc(cc192)C(=O)c193ccc(cc193)C(=O)c194ccc(cc194)C(=O)c195ccc(cc195)C(=O)c196ccc(cc196)C(=O)c197ccc(cc197)C(=O)c198ccc(cc198)C(=O)c199ccc(cc199)C(=O)c200ccc(cc200)C(=O)c201ccc(cc201)C(=O)c202ccc(cc202)C(=O)c203ccc(cc203)C(=O)c204ccc(cc204)C(=O)c205ccc(cc205)C(=O)c206ccc(cc206)C(=O)c207ccc(cc207)C(=O)c208ccc(cc208)C(=O)c209ccc(cc209)C(=O)c210ccc(cc210)C(=O)c211ccc(cc211)C(=O)c212ccc(cc212)C(=O)c213ccc(cc213)C(=O)c214ccc(cc214)C(=O)c215ccc(cc215)C(=O)c216ccc(cc216)C(=O)c217ccc(cc217)C(=O)c218ccc(cc218)C(=O)c219ccc(cc219)C(=O)c220ccc(cc220)C(=O)c221ccc(cc221)C(=O)c222ccc(cc222)C(=O)c223ccc(cc223)C(=O)c224ccc(cc224)C(=O)c225ccc(cc225)C(=O)c226ccc(cc226)C(=O)c227ccc(cc227)C(=O)c228ccc(cc228)C(=O)c229ccc(cc229)C(=O)c230ccc(cc230)C(=O)c231ccc(cc231)C(=O)c232ccc(cc232)C(=O)c233ccc(cc233)C(=O)c234ccc(cc234)C(=O)c235ccc(cc235)C(=O)c236ccc(cc236)C(=O)c237ccc(cc237)C(=O)c238ccc(cc238)C(=O)c239ccc(cc239)C(=O)c240ccc(cc240)C(=O)c241ccc(cc241)C(=O)c242ccc(cc242)C(=O)c243ccc(cc243)C(=O)c244ccc(cc244)C(=O)c245ccc(cc245)C(=O)c246ccc(cc246)C(=O)c247ccc(cc247)C(=O)c248ccc(cc248)C(=O)c249ccc(cc249)C(=O)c250ccc(cc250)C(=O)c251ccc(cc251)C(=O)c252ccc(cc252)C(=O)c253ccc(cc253)C(=O)c254ccc(cc254)C(=O)c255ccc(cc255)C(=O)c256ccc(cc256)C(=O)c257ccc(cc257)C(=O)c258ccc(cc258)C(=O)c259ccc(cc259)C(=O)c260ccc(cc260)C(=O)c261ccc(cc261)C(=O)c262ccc(cc262)C(=O)c263ccc(cc263)C(=O)c264ccc(cc264)C(=O)c265ccc(cc265)C(=O)c266ccc(cc266)C(=O)c267ccc(cc267)C(=O)c268ccc(cc268)C(=O)c269ccc(cc269)C(=O)c270ccc(cc270)C(=O)c271ccc(cc271)C(=O)c272ccc(cc272)C(=O)c273ccc(cc273)C(=O)c274ccc(cc274)C(=O)c275ccc(cc275)C(=O)c276ccc(cc276)C(=O)c277ccc(cc277)C(=O)c278ccc(cc278)C(=O)c279ccc(cc279)C(=O)c280ccc(cc280)C(=O)c281ccc(cc281)C(=O)c282ccc(cc282)C(=O)c283ccc(cc283)C(=O)c284ccc(cc284)C(=O)c285ccc(cc285)C(=O)c286ccc(cc286)C(=O)c287ccc(cc287)C(=O)c288ccc(cc288)C(=O)c289ccc(cc289)C(=O)c290ccc(cc290)C(=O)c291ccc(cc291)C(=O)c292ccc(cc292)C(=O)c293ccc(cc293)C(=O)c294ccc(cc294)C(=O)c295ccc(cc295)C(=O)c296ccc(cc296)C(=O)c297ccc(cc297)C(=O)c298ccc(cc298)C(=O)c299ccc(cc299)C(=O)c300ccc(cc300)C(=O)c301ccc(cc301)C(=O)c302ccc(cc302)C(=O)c303ccc(cc303)C(=O)c304ccc(cc304)C(=O)c305ccc(cc305)C(=O)c306ccc(cc306)C(=O)c307ccc(cc307)C

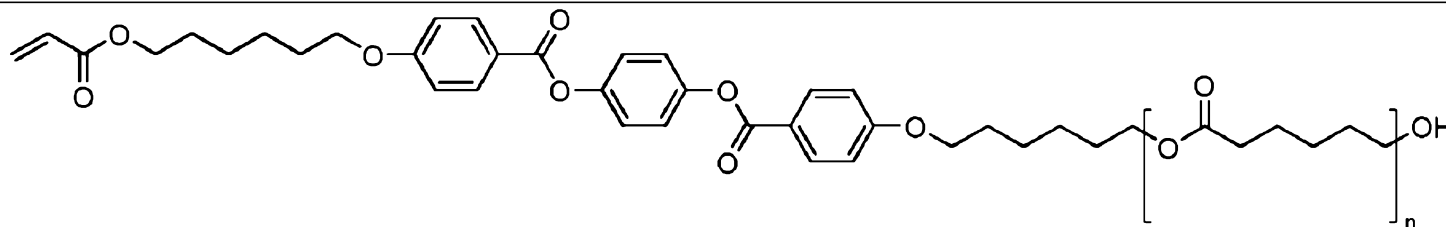
C=CC(=O)OC(CCCC(=O)OC(CCCC(=O)OC)nCCCCOC(=O)c1ccc(cc1)-c2ccccc2)
$$n \sim 10$$
C=CC(=O)OC(CCCC(=O)OCCCCC(=O)OC1=CC=C(OC(=O)c2ccc(cc2)-c3ccccc3))C1
$$n \sim 2$$
C=CC(=O)OC(CCCC(=O)OC)nCCCCCO[C@H]1C=C[C@@H](c2ccc(cc2)C(=O)c3ccccc3c4ccccc4)C1
$$n \sim 2$$

1-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-fenilfenoxycarbonil) fenil)ciclohexiloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)prop-2-en-1-ona



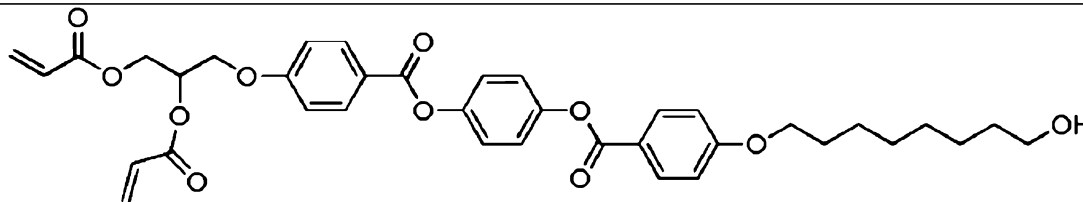
$$n \sim 10$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(4-fenilfenoxicarbonil) fenil) ciclohexiloxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi) prop-2-en-1-ona



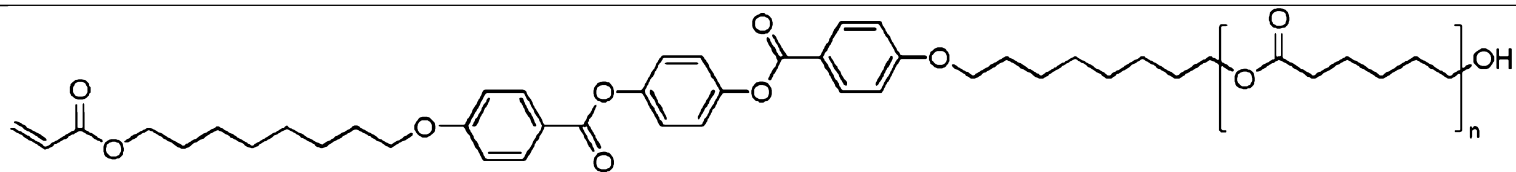
$$n \sim 8$$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi) benzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexanol



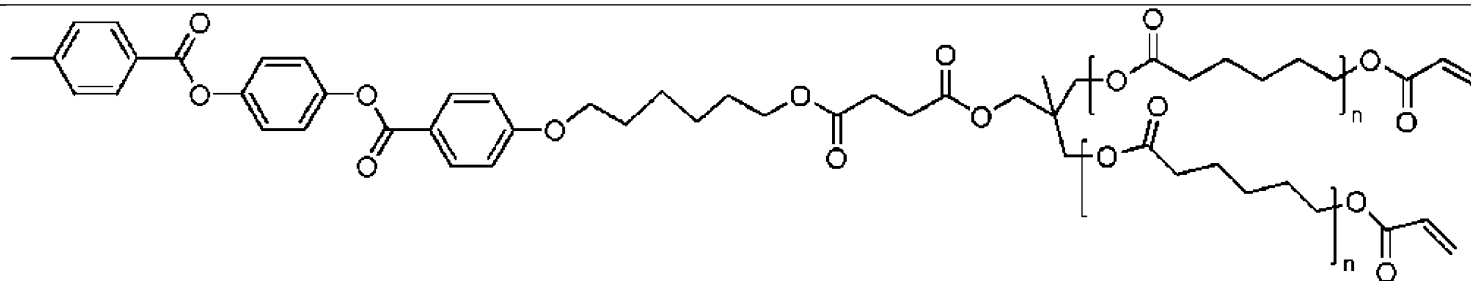
8-(4-(4-(4-(2,3-diacriloiloxipropiloxi) benzoiloxi) fenoxicarbonil) fenoxi) octanol

8-(4-(4-(4-(8-acriloiloxioctiloxi)benzoiloxi)fenoxicarbonil)fenoxi)octanol



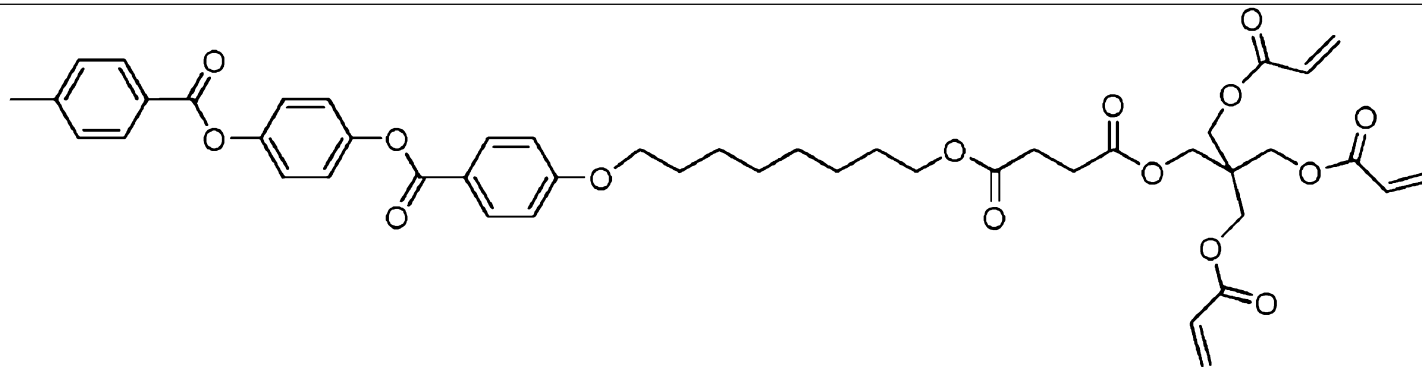
$n \sim 8$

6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-(11-acriloiloxioctiloxi)benzoiloxi)fenoxicarbonil)fenoxi)octiloxi) 6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexan-1-ol

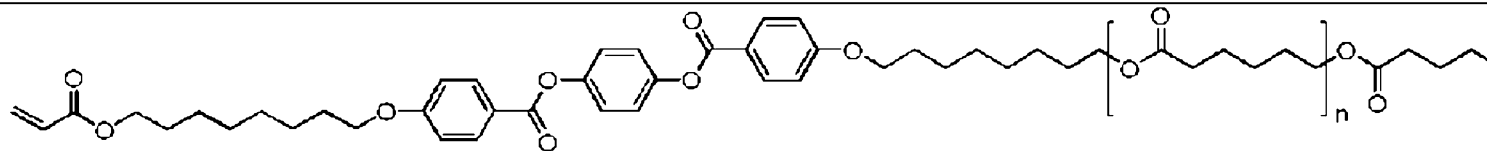


$n \sim 1$

1-[3-(6-(acriloiloxi)hexanoiloxi)-2-((6-(acriloiloxi)hexanoiloxi)metil)-2-metilpropiloxi]-4-[6-(4-(4-(4-metilbenzoiloxi)fenoxi)carbonil)fenoxi)hexiloxi]-butan-1,4-diona



1-[3-(acriloiloxi)-2,2-bis(acriloiloximetil)-propiloxi]-4-[8-(4-((4-(4-metilbenzoiloxi) fenoxi) carbonil) fenoxi) octililoxi]-butan-1,4-diona; e



$n \sim 5$

1-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-(8-acriloiloxioctiloxi)benzoiloxi) feniloxicarbonil) fenoxi) octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi) pentan-1-ona

Exemplos

[163] Os monômeros de Cristal Líquido (LCM) 1-7 descrevem a preparação dos monômeros de cristal líquido utilizados nos Exemplos. Os Compostos Fotocrômicos descrevem a preparação dos compostos fotocrômicos utilizados nos Exemplos. Os Corantes Dicroicos (DD) 1 e 2 descrevem os corantes dicroicos utilizados nos Exemplos. Os Exemplos 1-23 descrevem as formulações contendo o LCM preparado de acordo com o método descrito na Tabela 2. Os Exemplos Comparativos 1-7 foram preparados utilizando-se monômeros de cristal líquido disponíveis de acordo com o método descrito na Tabela 4. O Exemplo 24 descreve a preparação e teste das amostras revestidas com os Exemplos 1-23 e Exemplos Comparativos 1-7.

[164] As abreviações a seguir foram usadas para as substâncias químicas relacionadas:

Al(OiPr)₃ - triisopropilato de alumínio

DHP - 3,4-diidro-2H-pirano

DCC - diciclohexilcarbodiimida

DIAD - azodicarboxilato de diisopropila

DMAP - 4-dimetilaminopiridina

PPh₃ - trifenilfosfina

PPTS - p-toluenossulfonato de piridina

pTSA - ácido p-toluenossulfônico

NMP - N-metil pirrolidona

BHT - hidroxitolueno butilado

TBD - 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno

THF - tetrahidrofurano

DMF - dimetil formamida

DMA - dimetil anilina

Exemplo 1

Etapa 1

[165] A um frasco de reação adicionou-se ácido 4-hidroxibenzóico (90 gramas (g), 0,65 mol(mol)), etil éter (1000 mililitros (mL)) e ácido p-toluenossulfônico (pTSA) (2g). A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente. 3,4-diidro-2H-pirano (DHP) (66g, 0,8 mol) foi adicionada à mistura. A suspensão tornou-se incolor logo após a adição de DHP e um precipitado branco cristalino se formou. A mistura foi então agitada à temperatura ambiente da noite para o dia. Os precipitados resultantes foram coletados através de filtração a vácuo e lavados com etil éter. Cristais brancos foram recuperados como produto (90g, 62% rendimento). A ressonância magnética nuclear (NMR) demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com ácido 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzóico.

Etapa 2

[166] A um frasco de reação adicionou-se ácido 4-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)benzóico (65,5g, 0,295mol) da Etapa 1, 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol (70,3g, 0,268 mol), diciclohexilcarbodiimida (DCC) (66,8g, 0,324 mol), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (3,3g) e cloreto de metileno (1L). A mistura resultante foi mecanicamente agitada a 0°C por 30 minutos, então à temperatura ambiente por 2 horas. Os sólidos resultantes foram filtrados. A solução foi concentrada até que cristais brancos começassem a se precipitar. Um litro de metanol foi adicionado à mistura com agitação. O produto cristalino sólido precipitado foi coletado por filtração a vácuo e lavado com metanol. Cristais brancos (126 g) foram recuperados como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com

4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi) benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila.

Etapa 3

[167] O produto da etapa 2, 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi) benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila (120g, 0,26 mol) foi dissolvido em 1,2-diclorometano (600 ml) num frasco de reação apropriado. Metanol (300 ml) e p-toluenossulfonato de piridínio (PPTS) (9g, 36 milimoles (mmol) foram adicionados. A mistura foi aquecida até refluxo e mantida sob refluxo por 6 horas. Durante o repouso à temperatura ambiente da noite para o dia, cristais brancos precipitaram-se e foram coletados por filtração a vácuo. O líquido mãe foi concentrado e mais cristais brancos precipitaram-se com adição de metanol. O produto combinado (90g) foi lavado com metanol (cerca de 300 ml) três vezes e secado ao ar. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi) benzoato de 4-(hidroxibenzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila.

Etapa 4

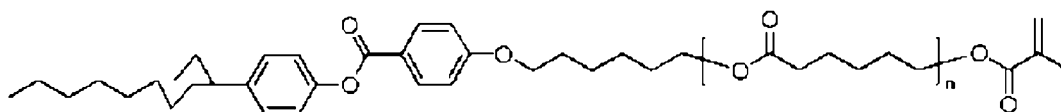
[168] A um frasco de reação adicionou-se o produto da etapa 3, 4-(hidroxibenzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila (70g, 190 mmol), 6-cloro-1-hexanol (30g, 220 mmol), N-metil pirrolidona (NMP) (300 ml), iodeto de sódio (6g), e carbonato de potássio (57g, 410 mmol). A mistura resultante foi vigorosamente agitada a 85-90°C por 4 horas. A mistura resultante foi extraída utilizando-se relação de volume 1/1 de acetato de etila/hexanos (1L) e água (500 ml). A camada orgânica separada foi lavada várias vezes com água para remover NMP e então secada sobre sulfato de

magnésio anidro. Após concentração, acetonitrila foi adicionada para precipitar o produto. Cristais brancos (76g) foram coletados através de filtração a vácuo. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila.

Etapa 5

[169] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 4, 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila (2g, 4,3 mmol), ipsílon-caprolactona (2,94g, 26 mmol), triisopropóxido de alumínio (0,26g, 1,3 mmol) e cloreto de metileno (40 ml). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por 8 horas. Hidroxitolueno butilado (BHT) (90 miligramas (mg), 0,04 mmol), DMAP (0,05g, 0,43 mmol) e N,N-dietilamina (1,8g, 15 mmol) foi adicionado à mistura e a mistura agitada por meia hora. Cloreto de metacrilato recentemente destilado (1,34 g, 13 mmol) foi então adicionado à mistura. Após agitação à temperatura ambiente por 8 horas, a mistura foi lavada com 5 por cento em peso de solução aquosa de NaOH três vezes, com uma solução aquosa 1 normal (N) de HCl três vezes e então com 5 por cento em peso de solução aquosa de NaOH mais uma vez. Observe que sempre que a porcentagem em peso é aqui relatada, ela se baseia no peso total da solução. A camada orgânica foi separada e secada sobre MgSO_4 anidro. Após a concentração, procedeu-se a uma lavagem com metanol adicionando-se 100 ml de metanol ao óleo recuperado com agitação. Após 10 minutos, a mistura turva resultante foi deixada à temperatura ambiente. Após a turbidez da mistura ter se dissipado, o metanol existente no topo da mistura foi decantado. Essa

lavagem com metanol foi realizada três vezes. O óleo recuperado foi redissolvido em acetato de etila, secado sobre sulfato de magnésio anidro, e concentrado. Um líquido viscoso (3,9g) foi recuperado como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(trans-4-pentilciclohexil)fenoxicarbonil)fenoxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona, com n tendo uma distribuição média de 6,5 conforme representado pela seguinte fórmula gráfica.



Exemplo 2 - LCM-2

Etapa 1

[170] A um frasco de reação contendo uma mistura de hidroquinona (110g, 1,0 mol), pTSA (9,5g, 0,05 mol) e 1L de dietil éter adicionou-se DHP (84g, 1,0 mol) durante um período de 30 minutos com agitação sob atmosfera de nitrogênio. Após agitação da noite para o dia, com borbulhamento de nitrogênio, a solução foi extraída duas vezes com soluções purgadas com nitrogênio de 22,5g de hidróxido de sódio em 300 ml de água (total: 1,12 mol). As soluções aquosas combinadas de NaOH foram extraídas com 300 ml de dietil éter e resfriadas a 0°C com banho de gelo. Bicarbonato de sódio (5,0g) foi adicionado, e a solução agitada foi lentamente acidificada com 64ml de ácido acético (1,12 mol). A mistura resultante foi armazenada a -18°C da noite para o dia e então deixada aquecer até 0°C. O produto

precipitado foi lavado três vezes com 300 ml de água e secado sob vácuo. O rendimento foi de 84g (43%). NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)fenol.

Etapa 2

[171] Os procedimentos das Etapas 2 e 3 do Exemplo 1 foram seguidos com exceção de que ácido 4-(6-(acrilóiloxi)hexiloxi)benzóico e o produto da Etapa 1 deste Exemplo, 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)fenol foram utilizados em lugar de ácido 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)benzóico e 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol. O produto foi também purificado através de cromatografia de coluna eluindo com hexano/acetato de etila (relação de volume 7:3) para dar o produto final na forma de um pó branco. NMR demonstrou que o sólido branco recuperado tinha uma estrutura consistente com 4-(6-(acrilóiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-hidroxifenila.

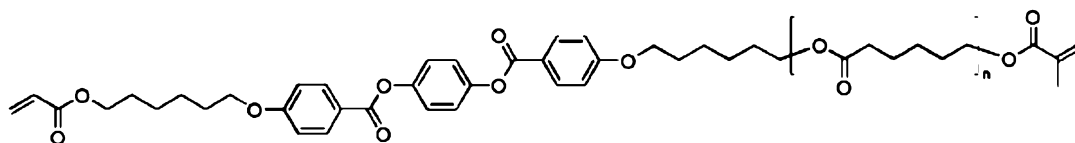
Etapa 3

[172] Os procedimentos das Etapas 2 e 3 do Exemplo 1 foram seguidos com exceção de que ácido 4-(6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)benzóico e o produto da Etapa 2 foram utilizados em lugar de ácido 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)benzóico e 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenol. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(4-(6-(acrilóiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenila 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato.

Etapa 4

[173] O procedimento da Etapa 5 do Exemplo 1 foi seguido, com exceção de que o produto da Etapa 3, 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(4-(6-

(acriloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenila e oito equivalentes de ipsílon-caprolactona foram utilizados em lugar de 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila e seis equivalentes de ipsílon-caprolactona. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 1-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi) benzoiloxi) feniloxicarbonil) feniloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-2-metilprop-2-en-1-ona com n tendo uma distribuição média de 8 conforme representado pela seguinte fórmula gráfica:



Exemplo 3 - LCM-3

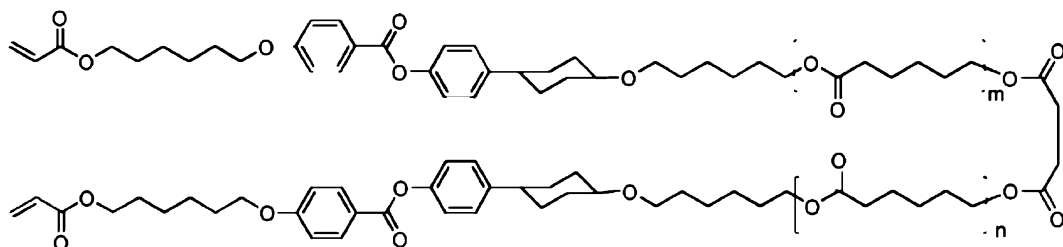
Etapa 1

[174] O procedimento da Etapa 2 do Exemplo 1 foi seguido com exceção de que ácido 4-(8-acriloxioctoxi)benzóico e 4-(trans-4-(6-hidroxihexiloxi)ciclohexil)fenol foram utilizados em lugar de ácido 4-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)benzóico e 4-(trans-4-pentilciclohexil) fenol. O produto foi também purificado através de separação em coluna. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-(6-hidroxihexiloxi)ciclohexil) fenila.

Etapa 2

[175] O procedimento da Etapa 5 do Exemplo 1 foi seguido, com exceção de que o produto da Etapa 1 acima, 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi) benzoato de 4-(4-trans-(6-

hidroxihexiloxi)ciclohexil)fenila, quatro equivalentes de épsilon-caprolactona e 0,5 equivalente de dicloreto de succinila foram usados em lugar de 4-(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila, seis equivalentes de épsilon-caprolactona e cloreto de metacrilóila. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 1,4-bis-{(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(6-acrilóiloxihexiloxi)benzóiloxi)fenil)ciclohexiloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi}butan-1,4-diona com m+n tendo uma distribuição média de 9,7 conforme representado pela seguinte fórmula gráfica:



Exemplo 4 - LCM-4

Etapa 1

[176] A um frasco de reação adicionou-se 8-cloro-1-octanol (25g, 0,183 mol), DHP (15,4g, 0,183 mol) e cloreto de metileno (300 ml) e agitado a 0°C em banho de gelo. Vários cristais de pTSA-monohidrato foram adicionados e após 10 minutos o banho de gelo foi removido e a mistura agitada à temperatura ambiente por uma hora. Bicarbonato de sódio (2g) foi adicionado à mistura e então a mistura foi concentrada e usada diretamente na etapa seguinte.

Etapa 2

[177] A um frasco de reação contendo o produto da Etapa 1

(0,183 mol) adicionou-se DMF (600 ml), bicarbonato de sódio (61,5g, 0,732 mol) e ácido 2,5-diidroxibenzóico (28,2g, 0,183 mol). A mistura foi agitada à 100-120°C por 6 horas. A extração foi conduzida utilizando-se uma relação de volume 2/1 de acetato de etila/hexano (1L) e água por cinco vezes. A camada orgânica foi separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro e concentrada. O produto foi utilizado diretamente na etapa seguinte.

Etapa 3

[178] A um frasco de reação contendo o produto da etapa 2 (50g, ~0,15 mol) adicionou-se 6-cloro-1-hexanol (40g, 0,3 mol), carbonato de potássio (70g, 0,5 mol), KI (1,4g, 8 mmol) e NMP (300 ml). A mistura foi agitada a 110°C por 2 horas. A extração foi realizada utilizando-se 1/1 acetato de etila/hexanos (1L) e água (2L). A camada orgânica foi separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro e concentrada. O óleo recuperado foi purificado através de separação em coluna de flasheamento (relação de volume 1/1 de acetato de etila/hexanos). Um líquido incolor (40g) foi obtido como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,5-bis(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexila.

Etapa 4

[179] O procedimento da Etapa 4 do Exemplo 1 foi seguido, com exceção de que 4-(4-trans-propilciclohexil)fenol foi usado em lugar de 4-hidroxibenzoato de 4-(trans-4-pentilciclohexil)fenila. Cristais brancos foram obtidos como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 6-(4-trans-(4-propilciclohexil)fenoxi)hexan-1-ol.

Etapa 5

[180] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 4 (30g, 87 mmol), anidrido succínico (25g, 248 mmol g, 67 mmol), DMAP (1g, 8 mmol) e THF (1000 ml) e refluxado por 2 horas. O solvente foi removido. A extração foi realizada utilizando-se cloreto de metileno (1L) e água (1L). A camada orgânica foi separada, secada sobre sulfato de magnésio anidro e concentrada. O produto foi recristalizado de uma mistura de cloreto de metileno e metanol. Cristais brancos (35g) foram obtidos.

Etapa 6

[181] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 5 (17.6 g, 39 mmol), 2,5-bis(6-hidroxihexiloxi)benzoato de 6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexila da Etapa 3 (10.6 g, 19.7 mmol), DCC (8.12g, 39 mmol), DMAP (1g, 8 mmol) e cloreto de metileno (100 mL). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por 4 horas. O sólido foi filtrado. O filtrado foi concentrado e metanol foi usado para precipitar o produto. Após purificação adicional utilizando separação de coluna de flasheamento sobre sílica gel, obteve-se óleo incolor (13g) como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,5-bis{6-(4-(6-(4-(4-(4-propilciclohexil)fenoxi)hexiloxi)-4-oxobutoiloxi)hexiloxi}benzoato de 6-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)hexila.

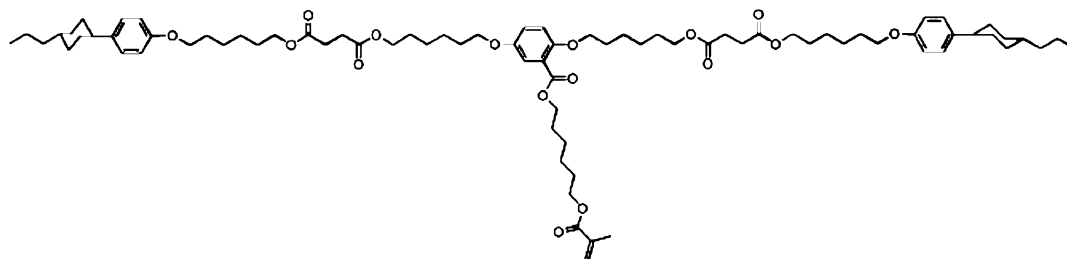
Etapa 7

[182] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 6 (3g), metanol (40 ml), PPTS (0,1g) e 1,2-dicloroetano (40 ml). A mistura resultante foi refluxada por 6 horas. O solvente foi removido e um sólido branco recuperado. O

produto foi purificado através de cromatografia de flasheamento (20/1 cloreto de metileno/acetona). Um líquido incolor (2,5 g) foi recuperado como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,5-bis{6-(4-(6-(4-(4-propilciclohexil)fenoxi)hexiloxi)-4-oxobutoiloxi)hexiloxi}benzoato de 6-hidroxihexila.

Etapa 8

[183] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 7 (2,5g, 2 mmol), N,N-dietilanilina (0,48g, 3,2 mmol), BHT (4mg, 0,02 mmol), DMAP (10 mg, 0,08 mmol) e cloreto de metacrilóila (0,32 g, 3 mmol). A mistura resultante foi agitada à temperatura ambiente por 17 horas. A mistura foi então diluída com cloreto de metileno e lavada com solução aquosa de NaOH a 3% três vezes, solução aquosa HCl 1N três vezes e então solução aquosa NaOH a 5% mais uma vez. A camada orgânica foi separada e secada sobre MgSO₄ anidro. Um líquido viscoso foi recuperado. Após purificação adicional utilizando separação em coluna de flasheamento sobre sílica gel, obteve-se um óleo incolor (2,1g) como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,5-bis{6-(4-(6-(4-(4-(4-propilciclohexil)fenoxi)hexiloxi)-4-oxobutoiloxi)hexiloxi}benzoato de 6-metacriloiloxihexila.



Exemplo 5 - LCM-5

Etapa 1

[184] Uma solução de DHP (13,9g, 165 mmol) em 10 ml de

THF foi adicionada a um frasco de reação contendo uma solução de 1,12-dodecanodiol (50,0g, 247 mmol) e uma quantidade catalítica de PPTS em THF anidro (100 ml). A mistura de reação foi agitada sob N₂ à temperatura ambiente por 24h e então despejada em água saturada com bicarbonato de sódio. A camada orgânica foi separada. A camada aquosa foi extraída com acetato de etila. A solução orgânica combinada foi secada sobre sulfato de magnésio anidro, concentrada e purificada com cromatografia de flasheamento para dar 24,8g de produto.

Etapa 2

[185] A um frasco de reação contendo uma mistura de 4-hidroxibenzoato de metila (8,7g, 57 mmol), trifenilfosfina (PPh₃) (15,0g, 57 mmol) e THF (60 ml), adicionou-se gota a gota uma solução de azodicarboxilato de diisopropila (DIAD) (11,5g, 57 mmol), o produto da Etapa 1 acima (13,6g, 25 mmol) e THF (10 ml). A mistura foi agitada à temperatura ambiente da noite para o dia. Os precipitados resultantes foram filtrados e o filtrado concentrado. O resíduo resultante foi purificado através de cromatografia de flasheamento para dar 18,9g de produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 4-(12-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)dodecilo)benzoato de metila.

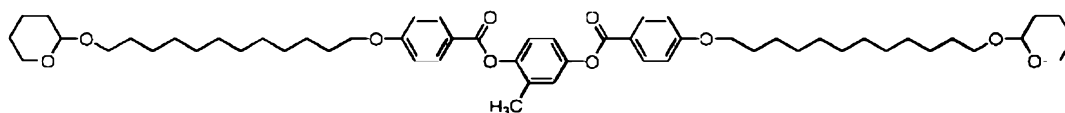
Etapa 3

[186] Em um frasco de reação adicionou-se uma solução do produto da Etapa 2 (18,0g, 43 mmol), e NaOH (2,56g, 64 mmol) em metanol (100 ml) que foi refluxada por 4 horas. A mistura resultante foi acidificada com HCl 2N e então extraída com diclorometano, lavada com salmoura, e água. O solvente foi removido para dar 18g de produto que não foi mais purificado. O NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura

consistente com ácido 4-(12-tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)dodecaniloxi)benzóico.

Etapa 4

[187] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 3 (7,5g, 18 mmol), 3-metilhidroquinona (1,12g, 11 mmol), DCC (4,0g, 18 mmol) e DMAP (1,0g, 8 mmol) em THF (40 ml) e agitado à temperatura ambiente por 24 horas. O sólido resultante foi filtrado e o filtrado concentrado. O produto bruto foi então purificado com cromatografia de flasheamento (hexano/acetato de etila, 20:1 relação de volume) para dar 5,2g de produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,5-bis(4-(12-tetrahidro-2H-piran-2-iloxidodeciloxi)benzoiloxi)tolueno representado pela seguinte fórmula gráfica:



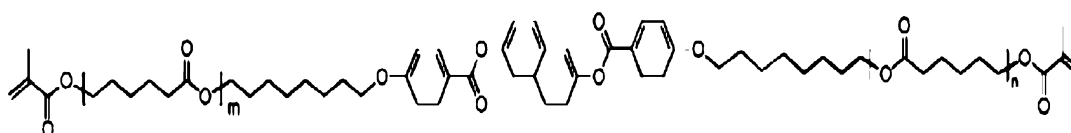
Exemplo 6 - LCM-6

[188] O procedimento da Etapa 4 do Exemplo 5 foi seguido, com exceção de que ácido 4-(8-hidroxiocetiloxi)benzóico e 2,6-diidroxi-naftaleno foram utilizados em lugar de ácido 4-(12-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)dodecaniloxi)benzóico e 3-metilhidroquinona. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,6-di(8-hidroxiocetiloxi)benzoiloxi)naftaleno.

Etapa 2

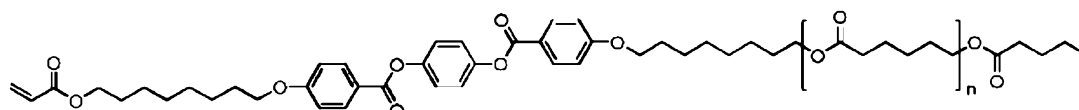
[189] O procedimento da Etapa 5 do Exemplo 1 foi seguido, com exceção de que o produto da Etapa 1 2,6-di-(8-hidroxiocetiloxi)benzoiloxi)naftaleno e 5,5 equivalentes de ípsilon-caprolactona foram usados em lugar de 4-(6-hidroxi-hexiloxi) benzoato de 4-(trans-4-

pentilciclohexil)fenila e seis equivalentes de ipsílon-caprolactona. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 2,8-di{4-(6-(6-(6-(6-(6-(metacriloiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)hexanoiloxi)benzoiloxi}naftaleno com m+n tendo uma distribuição média de 5 conforme representado pela seguinte fórmula gráfica:



Exemplo 7 - LCM-7

[190] Os procedimentos do Exemplo 2 foram seguidos, com exceção de que ácido 4-(8-acriloiloxi)octiloxi)benzóico foi usado em lugar de ácido 4-(6-(acriloiloxi)hexiloxi)benzóico na etapa 2, 4-(8-tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)octiloxi)benzóico foi usado em lugar de ácido 4-(6-(tetrahidro-2H-piran-2-iloxi)hexiloxi)benzóico na etapa 3 e oito equivalentes de ipsílon-caprolactona e cloreto de pentanoíla foram usados em lugar de seis equivalentes de ipsílon-caprolactona e cloreto de metacriloíla na etapa 4. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 1-(6-(6-(6-(6-(6-(8-(4-(4-(4-(8-acriloiloxi)octiloxi)benzoiloxi)feniloxicarbonil)fenoxi)octiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi) pentan-1-ona com n tendo uma distribuição média de 5,0 conforme representado pela seguinte fórmula gráfica:



Compostos Fotocrômicos (PC)

[191] PC1 e 2 foram preparados seguindo os procedimentos das patentes americanas Nos. 5.645.767 e 6.296.785 B1. A análise de NMR demonstrou que os produtos tinham estruturas consistentes com os seguintes nomes:

PC-1 - 3,3-di(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

PC-2 - 3(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2b]-pirano.

Exemplo PC-3Etapa 1

[192] Ortoformiato de trimetila (32,6ml, 297,5 mmol) e PPTS (3,0g, 11,9 mmol) foram adicionados a uma suspensão de 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-5,7-diol (20.0 g, 59.5 mmol) cujo diol foi preparado de acordo com o procedimento da Etapa 1 do Exemplo 3 descrito no parágrafo [0448] da publicação do pedido de patente americana No. 2008/0051575, em metanol e aquecido até refluxo por 2-3 horas (h). Concluída a reação, conforme indicado por cromatografia de camada fina (TLC), a mistura foi resfriada até temperatura ambiente para dar precipitados. Os precipitados resultantes foram coletados através de filtração a vácuo e lavados com uma quantidade mínima de metanol frio. Um sólido amorfo de cor creme foi recuperado como produto (20,0g, 95% rendimento). NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 7-etil-2,3,7-trimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-5-ol.

Etapa 2

[193] Brometo de metil magnésio (474,2 ml, 664,0 mmol) em tolueno (355 ml) e THF (355 ml) foram adicionados a um frasco

de fundo redondo com capacidade para 2 litros. O frasco foi purgado com nitrogênio e 2,6-dimetil piperidina (55,0 ml, 398,4 mmol) adicionado gota a gota à solução. 7-etil-2,3,7-trimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-5-ol (46.5 g, 132.8 mmol) da Etapa 1 foi adicionado em várias porções com vigorosa agitação e a mistura de reação aquecida até refluxo por 5 horas. Concluída a reação, conforme indicado por TLC, a mistura foi cuidadosamente despejada numa solução aquosa de 10 por cento em peso, com base no peso total da solução, HCl (500 ml) a 0°C e o pH cuidadosamente ajustado para 4 mediante a adição de HCl concentrado. A mistura orgânica-aquosa foi agitada por 10-15 minutos, acetato de etila adicionado três vezes utilizando 500 ml de cada vez e as fases resultantes separadas. O extrato orgânico combinado foi secado com sulfato de sódio e concentrado sob vácuo para produzir um resíduo oleoso. Diclorometano foi adicionado ao resíduo e agitado para produzir precipitados. Os precipitados (43,5, 97%) foram coletados através de filtração a vácuo e lavados com uma quantidade mínima de diclorometano frio. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 7-etil-3,4-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-2,5-diol.

Etapa 3

[194] A um frasco de reação adicionou-se 7-etil-3,4-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-2,5-diol (43.3 g, 128.7 mmol) da Etapa 2, 1,1-bis(4-metoxifenil)-prop-2-in-1-ol (41.4 g, 154.5 mmol), diclorometano (300 mL), triisopropilortoformiato (30 mL, 154.5 mmol) e PPTS (3.2 g, 12.9 mmol). A suspensão resultante foi aquecida até refluxo por 18h. Concluída a reação conforme indicado por TLC, a mistura de reação foi passada por plugue de sílica (500 g) e o produto eluído com

clorofórmio. Frações contendo o produto foram combinadas e concentradas sob vácuo para produzir um resíduo oleoso. O resíduo oleoso (83,9g) foi usado diretamente na etapa seguinte.

Etapa 4

[195] Ao frasco de reação contendo o resíduo oleoso (83.9 g, 143.2 mmol) da Etapa 3 adicionou-se diclorometano (200 mL), ácido 4'-(tetrahydro-2H-piran-2-iloxi)bifenil-4-carboxílico, (42.7 g, 143.2 mmol), DMAP (5.2 g, 42.9 mmol) e DCC (29.5 g, 143.2 mmol). A suspensão resultante foi agitada à temperatura ambiente até que o material de partida fosse consumido conforme indicado por TLC. A mistura foi filtrada e o resíduo lavado com diclorometano. O filtrado foi concentrado para produzir um resíduo oleoso. O resíduo foi recolhido numa quantidade mínima de diclorometano e adicionado gota a gota a metanol vigorosamente agitado (500ml) para produzir precipitados. Os precipitados resultantes foram coletados por filtração a vácuo e lavados com uma quantidade mínima de CH₃OH. O precipitado foi usado diretamente na etapa seguinte.

Etapa 5

[196] A um frasco de reação contendo o precipitado (47g peso bruto) da Etapa 4 adicionou-se 1,2-dicloroetano (300 ml), etanol (150 ml) e PPTS (10g). A mistura foi aquecida até refluxo por 18 horas até que o material de partida fosse consumido conforme indicado por TLC. O solvente foi removido sob vácuo e o resíduo passado por plugue de sílica (500g) e eluído com diclorometano. Frações contendo o produto foram agrupadas e concentradas para produzir um resíduo oleoso. O resíduo oleoso resultante (31,7g) foi usado diretamente na

etapa seguinte.

Etapa 6

[197] A um frasco de reação contendo o resíduo oleoso (31,7g, 40,5 mmol), da etapa anterior adicionou-se diclorometano (100 ml), DCC (10,0g, 48,5 mmol), DMAP (2,5g, 20,5 mmol) e ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzóico (13,0g, 47,5 mmol). A mistura de reação foi agitada à temperatura ambiente até que o material de partida fosse consumido conforme indicado por TLC.

[198] A mistura de reação foi filtrada e o resíduo lavado com diclorometano. O filtrado foi concentrado para produzir um resíduo oleoso. O resíduo oleoso foi purificado por passagem em plugue de sílica (500g) e eluído com hexano:diclorometano (relação de volume 1:9). Frações contendo o produto foram combinadas e concentradas sob vácuo e produziram espuma. A espuma foi dissolvida numa quantidade mínima de diclorometano e adicionada gota a gota a metanol vigorosamente agitado (300 ml) para produzir precipitados. Os precipitados (15g) foram coletados através de filtração a vácuo e lavados com uma quantidade mínima de metano. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 3,3-di(4-metoxifenil)-13-etil-6,13-dimetoxi-7-(4-(4-(4-trans-pentilciclohexil)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Exemplo PC-4

Etapa 1

[199] A um frasco de reação adicionou-se 4'-bromoacetofenona (500g, 2,5 mol), trietilamina (500 ml) e cloreto de metileno (1L). A essa mistura agitada, adicionou-se trifluorometanossulfonato de triisopropilsilila (784g,

2,56 mol) gota a gota utilizando um funil gotejador. A reação era exotérmica; assim, a temperatura foi controlada abaixo do ponto de ebulição, utilizando um banho de gelo. Após a adição, a mistura de reação foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 4 horas. Hexanos (1L) e solução aquosa saturada com bicarbonato de sódio (500 ml) foi então adicionada à mistura. A camada orgânica resultante foi coletada utilizando-se um funil separador, lavada três vezes com solução aquosa saturada com bicarbonato de sódio, secada sobre MgSO_4 e então concentrada. O óleo amarelo recuperado foi então destilado utilizando-se um aparelho Kugelrohr. Um líquido incolor (890g) foi obtido como produto. NMR demonstrou que o produto tinha uma estrutura consistente com 1-(4-bromofenil)viniloxi)triisopropilsilano.

Etapa 2

[200] A um frasco de reação, adicionou-se o produto da Etapa 1 (580g, 1,63 mol), acetilenodicarboxilato de dimetila (220g, 1,55 mol), 2,3,5,6,-tetracloro-1(1,4)-benzoquinona (401 g, 1,63 mol) e tolueno (1,1 L). A mistura foi refluxada por 6 horas e então resfriada até temperatura ambiente. Hexanos (1L) foram adicionados à mistura. O precipitado sólido foi filtrado. A solução foi então concentrada. Um óleo acastanhado (980g) foi obtido e utilizado diretamente na etapa seguinte.

Etapa 3

[201] A um frasco de reação adicionou-se o produto bruto da Etapa 2 (9980g), ácido acético (9178g, 3 mol) e metanol (450ml). A mistura foi agitada à temperatura ambiente. Fluoreto de potássio (138g, 2,4 mol) foi adicionado em várias porções. Meia hora após concluída a adição de fluoreto de

potássio, água (2L) e hexanos (2L) foram adicionados à mistura de reação sob vigorosa agitação. Um óleo viscoso precipitou-se da mistura. A água e os hexanos foram decantados. O óleo foi lavado várias vezes com água, dissolvido em acetato de etila (3L), secado sobre sulfato de magnésio e concentrado até que cristais brancos começassem a se formar. A mistura foi então resfriada em banho de gelo. Os cristais esbranquiçados precipitados foram coletados por filtração a vácuo. NMR demonstrou que o produto (198g) tinha uma estrutura consistente com 7-bromo-4-hidroxinaftaleno-1,2-dicarboxilato de dimetila.

Etapa 4

[202] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 3 (930g, 89 mmol), 1,1-difenilprop-2-ino-1-ol (18,4g, 89 mmol), cloreto de metileno (300 ml) e pTSA (1,68g, 8,9 mmol). A mistura foi refluxada por 17 horas e então secada sobre sulfato de magnésio. Após remoção da maior parte do solvente, metanol (200 ml) foi adicionado. Cristais amarelos se precipitaram e foram coletados através de filtração a vácuo. NMR demonstrou que o produto (48g) tinha uma estrutura consistente com dimetil 8-bromo-5,6-bis(metoxycarbonil)-2,2-difenil-2H-nafto[1,2-b]pirano.

Etapa 5

[203] A um frasco de reação adicionou-se pinacolato de ácido 4-aminofenilborônico (52g, 0,24mol), ácido 4-(4-pentilciclohexil)benzóico (65g, 0,24 mol), cloreto de metileno (500 ml), DCC (64,4g, 0,31 mol) e DMAP (2g, 16 mmol). A mistura foi agitada à temperatura ambiente por algumas horas para que a reação fosse concluída, e a agitação prosseguiu por cerca de 64 horas. Os sólidos foram filtrados.

A solução resultante foi concentrada até que uma grande quantidade de cristais brancos se formasse. O sólido branco resultante foi coletado através de filtração a vácuo (102g). NMR demonstrou que o produto (48g) tinha uma estrutura consistente com 4-(4-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)benzamida.

Etapa 6

[204] A um frasco de reação adicionou-se o produto da Etapa 4 (48g, 91 mmol), o produto da Etapa 5 (43,1g, 91 mmol), dicloro-bis(trifenilfosfino)paládio(II) (1,3g, 2 mmol), fluoreto de potássio (22g, 360 mmol), THF (1L) e água(500 ml). A mistura foi degasificada, protegida com nitrogênio e refluxada. Após 17 horas, mais cinco gramas de produto da etapa 5 foram adicionados. A porção orgânica foi coletada utilizando-se um funil separador, secada sobre sulfato de magnésio e concentrada. Uma coluna foi usada para remover a impureza escura do produto. O produto foi recristalizado de uma mistura dos solventes cloreto de metileno/metanol adicionando-se o produto a cloreto de metileno aquecido abaixo do ponto de ebulição e adicionando-se em seguida quantidades gradativas de metanol aquecido até abaixo do ponto de ebulição e resfriando-se até se obter cristais. Cristais levemente amarelos foram obtidos (57g). NMR demonstrou que o produto (48g) tinha uma estrutura consistente com 8-(4-(4-(4-pentilciclohexil)benzamido)benzoiloxi-5,6-bis(metoxycarbonil)-2,2-difenil-2H-nafto[1,2-b]pirano.

Corantes Dicróricos

[205] Os dois corantes dicróricos seguintes, da Mitsubishi Chemical, foram utilizados para preparar individualmente

soluções monoméricas de cristal líquido (LCMS) das com corante dicróico (ou seja, azul ou amarelo).

[206] DD-1 é LSR-335 relatadoi como corante azul do Lote 01C131; e

[207] DD-2 é LSR-120 relatado como corante amarelo do Lote 2D231.

Exemplos 8-30

[208] Os Exemplos 8-30 foram preparados de acordo com a formulação relacionada na Tabela 2 utilizando o LCM, DD e PC específicos, relacionados na Tabela 3, descrita abaixo:

Tabela 2

Materiais	Porcentagem em peso (baseada no peso total da solução, salvo especificação em contrário)
Sólidos LCM:RM-257 ⁽¹⁾	30
RM-105 ⁽²⁾	12
LCM-1 a 7	18
Solvente ⁽³⁾	40
Iniciador ⁽⁴⁾	1,5 com base em sólidos LCM
Estabilizante ⁽⁵⁾	0,1 com base em sólidos LCM
Corante quando presente (DD ou PC)	2,0 com base em sólidos LCM
Corante quando presente (DD ou PC)	2,0 com base em sólidos LCM

(1) RM-257 é um monômero de cristal líquido da EMD Chemicals, Inc. e tem a fórmula molecular de $C_{33}H_{32}O_{10}$.

(2) RM-105 é um monômero de cristal líquido da EMD Chemicals, Inc. e tem a fórmula molecular de $C_{23}H_{26}O_6$.

(3) O solvente tinha 99 por cento em peso de anisol e 1 por cento em peso de surfactante vendido como aditivo BYK®-346 pela BYK Chemie, USA.

(4) O iniciador era IRGACURE®819, um fotoiniciador da Ciba-Geigy Corporation.

(5) O estabilizante era 2-metil hidroquinona.

Tabela 3

Exemplo No.	LCM No.	Corante
8	7	---
9	3	---
10	4	---
11	6	---
12	1	---
13	2	---
14	5	---
15	7	PC-4
16	7	PC-3
17	7	PC-1
18	7	PC-2
19	7	DD-2
20	3	PC-3
21	3	PC-2
22	4	PC-4
23	6	PC-3
24	1	PC-4
25	1	PC-3
26	2	PC-4
27	2	DD-1
28	2	PC-1
29	5	PC-4
30	5	PC-1

[209] A um frasco (20ml) contendo uma haste magnética de agitação adicionou-se cada um dos monômeros de cristal líquido, estabilizante e iniciador. O solvente foi adicionado aos conteúdos do frasco, e o frasco tampado e envolvido em folha de alumínio e então posicionado sobre um agitador magnético. A mistura resultante foi aquecida até 80°C e agitada por cerca de 30 minutos até que a solução se tornasse incolor. A solução foi resfriada até temperatura ambiente e uma pequena gota de solução coletada por um capilar para estudo de transição de fase. Se fosse necessário corante, ele era adicionado à solução incolor e aquecido até 80°C com agitação por 30 minutos para dissolução. Em seguida, a solução resultante foi resfriada até temperatura ambiente e

armazenada no escuro.

Exemplos Comparativos (CE) 1-7

[210] Os Exemplos Comparativos (CE) 1-7 foram preparados seguindo-se o procedimento utilizado para os Exemplos 8-30, exceto de acordo com a formulação relacionada na Tabela 4 que utiliza os corantes específicos relacionados na Tabela 5.

Tabela 4

Materiais	Porcentagem em peso (com base no peso total da solução, salvo especificação em contrário)
Sólidos LCM: RM-257 ⁽¹⁾	32.5
RM-105 ⁽²⁾	32.5
Solvente ⁽³⁾	35
Iniciador ⁽⁴⁾	1.5 com base em sólidos LCM
Estabilizante ⁽⁵⁾	0.1 com base em sólidos LCM
Corante quando presente (DD ou PC)	2.0 com base em sólidos LCM

Tabela 5

Exemplo Comparativo No.	Corante
1	--
2	PC-4
3	PC-3
4	PC-1
5	PC-2
6	DD-2
7	DD-1

Exemplo 31 - Preparação de Amostras revestidas com os Exemplos e Exemplos Comparativos

[211] Os procedimentos descritos adiante nas Partes A-D foram seguidos para o preparo de revestimentos pelo menos parciais dos Exemplos e Exemplos Comparativos sobre superfícies do substrato. As transições de fase de cada Exemplo e Exemplo Comparativo foram determinadas pelo procedimento descrito na Parte E.

Parte A - Limpeza de Substrato

[212] Substratos quadrados medindo 5,08 cm x 5,08 cm por 0,318 cm (2 polegadas (") por 2 polegadas por 0,125") preparados com monômero CR-39® foram obtidos de Homalite, Inc. Cada substrato foi limpo por fricção com tecido embebido com acetona e secado com uma corrente de gás de nitrogênio.

Parte B - Aplicação de Camada de Alinhamento

[213] Uma solução de uma retícula polimérica foto-orientável, disponível como solução STARALIGN® 2200 CP10 da Huntsman Advanced Materials, foi diluída até 4 por cento em peso de ciclopentanona. A solução resultante foi aplicada através de revestimento por rotação a uma porção da superfície do substrato de teste, dispensando-se aproximadamente 1,0 ml da solução STARALIGN® e girando-se os substratos a 1000 revoluções por minuto (rpm) por 10 segundos. Em seguida, os substratos resfriados foram colocados num forno mantido a 135°C por 30 minutos.

[214] Para a camada de alinhamento produzida por fricção, triacetato celulose (TAC) foi dissolvido em ciclopentanona a 4 por cento em peso de aplicado através de revestimento por rotação a uma porção da superfície do substrato de teste, dispensando-se aproximadamente 1,0 ml da solução de TAC e girando-se os substratos a 500 rpm por 3 segundos, seguido de 1000 rpm por 10 segundos. Em seguida, os substratos revestidos foram colocados num forno mantido a 140° C por 60 minutos.

Parte C - Orientação da Camada de Alinhamento

[215] Após a aplicação, a retícula polimérica foto-orientável foi pelo menos parcialmente ordenada por exposição à radiação ultravioleta linearmente polarizada por 5 minutos a uma intensidade de pico de 80-100 Watts/m² de UVA (320-

390nm) de acordo com medição utilizando Radiômetro da International Light Research, Modelo IL-1700 com um sistema detector compreendendo um detector modelo SED033, Filtro B e difusor. A tela de exibição de saída do radiômetro foi corrigida (ajuste de valores fator) em relação a um Calibrador Licor 1800-02 da Optical Calibration para exibir valores representando watts UVA por metro quadrado. A fonte de radiação UV linearmente polarizada era uma lâmpada de arco de mercúrio (Modelo 69910) da Newport Oriel equipada com um controlador de intensidade Modelo 68951. A fonte luminosa era orientada de forma que a radiação fosse linearmente polarizada num plano perpendicular à superfície do substrato. Após ordenar pelo menos uma porção da retícula polimérica foto-orientável, os substratos foram resfriados até temperatura ambiente e mantidos cobertos.

[216] Os substratos tendo a camada TAC foram orientados friccionando-se a superfície revestida com veludo unidirecionalmente por 20 vezes.

Parte D-Aplicação dos Exemplos e Exemplos Comparativos

[217] Antes da aplicação, 10 por cento em peso de MgSO_4 foram adicionados a cada um dos Exemplos e Exemplos Comparativos e a mistura resultante foi agitada por uma hora à temperatura ambiente e submetida à filtração em centrífuga utilizando um dispositivo de filtração Millipore Ultrafree-MC (Durapore PVDF 5 um) numa centrífuga Sorvall Legend Micro 21 a 10.000 rpm por 5 minutos. Uma pequena gota de filtrado foi coletada por um capilar para estudo de transição de fase. O material não utilizado para a etapa de revestimento posterior foi armazenado no escuro.

[218] Os Exemplos e Exemplos Comparativos foram aplicados

através de revestimento por rotação à camada alinhada sobre os substratos através de revestimento por rotação a uma porção da superfície do substrato de teste dispensando-se 400 µl da solução e girando-se os substratos a 400 rpm por 9 segundos seguido de 800 rpm por 15 segundos. Um processador rotativo da Laurell Technologies Corp. (WS-400B-6NPP/LITE) foi utilizado para revestimento por rotação. Em seguida, os substratos revestidos foram colocados num forno de convecção mantido a uma temperatura de 5°C a 10°C mais baixa do que a temperatura de clareamento correspondente (a temperatura na qual os cristais líquidos passam para o estado isotrópico, conforme indicado na Tabela 6) por 10 a 15 minutos, seguido de cura sob uma lâmpada ultravioleta na Câmara de Irradiação BS-03 de Dr. Gröbel numa atmosfera de nitrogênio por 30 minutos a uma intensidade de pico de 11-16 watts/m² de UVA.

Parte E-Medição de Temperaturas de Transição de Fase de Cristal Líquido

[219] As temperaturas de transição de fase foram determinadas utilizando-se um microscópio óptico polarizado Leica DM 2500 M equipado com uma mesa estágio aquecida Linkam LTS 120 e um controlador de temperatura Linkam PE 94. Uma pequena gota de solução de uma pipeta capilar foi colocada sobre uma lâmina de vidro para microscópio e uma corrente de nitrogênio foi aplicada para evaporar o solvente. A lâmina de vidro foi montada sobre uma mesa estágio de amostragem para que o ponto de localização do resíduo de cristal líquido permanecesse no percurso óptico do microscópio. As temperaturas de transição de fase foram medidas observando-se as amostras durante o aquecimento a uma velocidade de 10°C/min e iniciando-se a 25°C. A fase abaixo de 25°C não foi

determinada. A amostra foi aquecida até que atingisse a fase isotrópica e então resfriada a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 25°C para determinar as temperaturas de transição de fase durante o processo de resfriamento, conforme indicado na Tabela 6. As fases dos cristais líquidos foram determinadas de acordo com a textura que surgia durante os processos de aquecimento e resfriamento. Textures of Liquid Crystals de Dietrich Demus e Lothar Richter, publicado pela Verlag Chemie, Weinheim & New York em 1978 foi usado na identificação das diferentes fases de cristal líquido relacionadas na Tabela 6.

[220] As abreviações a seguir foram usadas na Tabela: N representa a fase nemática; I representa a fase isotrópica. Observe que todos os números representam a temperatura em $^{\circ}\text{C}$ na qual a abreviação de fase adjacente ocorreu. Cada fase medida é separada por // significando que a fase estendeu-se até a temperatura ou faixa de temperatura seguinte relacionada. Por exemplo, 25N // 37 I, indica que a fase nemática estava presente de 25°C a cerca de 37°C quando a fase isotrópica ocorreu. A observação da fase da amostra iniciou-se à temperatura ambiente (25°C) e reportou a temperatura de transição de fase seguinte.

Tabela 6

Exemplo No.	Temperatura de Fase de Transição
Exemplo 8	25 N // 70 I // 65 N
Exemplo 9	25 N // 62 I // 56 N
Exemplo 10	25 N // 62 I // 53 N
Exemplo 11	25 N // 50 I // 40 N
Exemplo 12	25 N // 61 I // 56 N
Exemplo 13	25 N // 65 I // 60 N
Exemplo 14	25 N // 65 I // 58 N
Exemplo 15	25 N // 67 I // 62 N
Exemplo 16	25 N // 70 I // 61 N
Exemplo 17	25 N // 62 I // 56 N
Exemplo 18	25 N // 60 I // 56 N
Exemplo 19	25 N // 72 I // 68 N
Exemplo 20	25 N // 58 I // 53 N
Exemplo 21	25 N // 48 I // 44 N
Exemplo 22	25 N // 54 I // 49 N
Exemplo 23	25 N // 47 I // 42 N
Exemplo 24	25 N // 61 I // 55 N
Exemplo 25	25 N // 64 I // 55 N
Exemplo 26	25 N // 65 I // 56 N
Exemplo 27	25 N // 60 I // 54 N
Exemplo 28	25 N // 60 I // 54 N
Exemplo 29	25 N // 60 I // 54 N
Exemplo 30	25 N // 49 I // 41 N
CE 1	25 N // 83 I // 74 N
CE 2	25 N // 80 I // 72 N
CE 3	25 N // 78 I // 70 N
CE 4	25 N // 75 I // 65 N
CE 5	25 N // 76 I // 67 N
CE 6	25 N // 83 I // 75 N
CE 7	25 N // 78 I // 72 N

Parte F - Relação de Absorção e Medições de Resposta Óptica

[221] As relações de absorção para cada um dos substratos tendo revestimento contendo corantes dicróicos (DD) foram determinadas conforme a seguir descrito. Um espectrofotômetro Cary 6000i UV-visível foi equipado com um porta-amostra fixo montado sobre uma mesa estágio giratória (Modelo M-060-PD da Polytech, PI) e o software apropriado. Um analisador polarizador (polarizador Moxtek PROFLUX®) foi colocado no

feixe da amostra situado diante da amostra. O instrumento foi ajustado com os seguintes parâmetros: velocidade de varredura = 600 nm/min; intervalo de dados = 1,0 nm; tempo de integração = 100ms; faixa de absorbância = 0-6,5; modo Y = absorbância; modo-X = nanômetros e a faixa de varredura foi de 380 a 800 nm. As opções foram ajustadas para 3,5 SBW (largura de banda dividida) e dupla para modo de feixe. As opções de linha de referência foram ajustadas para correção de zero/linha de referência. Da mesma forma, filtros Neutral Density 1,1 e 1,5 (~2,6 juntos) foram colocados no percurso de referência para todas as varreduras. As amostras de substrato revestido foram testadas ao ar, à temperatura ambiente ($22,7^{\circ}\text{C} \pm 2,4^{\circ}\text{C}$) mantida pelo sistema de ar condicionado do laboratório.

[222] A orientação do polarizador da amostra para que este ficasse paralelo e perpendicular em relação ao polarizador analisador foi realizada da maneira a seguir descrita. O Cary 6000i foi ajustado em 443 nm para amostras contendo DD-2 e 675 nm para amostras contendo DD-1 e a absorbância monitorada à medida que a amostra era girada em pequenos incrementos (0,1 a 5 graus, ex: 5, 1, 0,5 e 0,1 grau. A rotação da amostra prosseguiu até que a absorbância fosse maximizada. Essa posição foi definida como a posição perpendicular ou de 90 graus. A posição perpendicular foi obtida girando-se a mesa estágio a 90 graus no sentido horário ou anti-horário. O alinhamento das amostras foi atingido até $\pm 0,1^{\circ}$.

[223] Os espectros de absorção foram coletados tanto a 90 como a 0 graus para cada amostra. A análise de dados foi manuseada com o software Igor Pro da WaveMetrics. Os

espectros foram carregados para o Igor Pro e as absorbâncias utilizadas para o cálculo das relações de absorção a 443 nm e 675 nm. As relações de absorção calculadas estão relacionadas na Tabela 7.

[224] O $\lambda_{\text{max-vis}}$ na faixa de luz visível é o comprimento de onda no espectro visível no qual ocorre a absorção máxima da forma ativada do composto fotocrômico ou corante dicróico. O $\lambda_{\text{max-vis}}$ foi determinado testando-se o substrato num espectrofotômetro Cary 6000i UV-visível.

[225] Antes do teste de resposta numa bancada óptica, os substratos tendo compostos fotocrômicos nos revestimentos foram condicionados por exposição à luz ultravioleta por 10 minutos a uma distância de cerca de 14cm a partir da fonte, para pré-ativar as moléculas fotocrômicas. A irradiação UVA na amostra foi medida com um espectroradiômetro Licol Modelo Li-1800 e o valor encontrado foi de 22,2 watts por metro quadrado. As amostras foram colocadas sob lâmpada halógena (500W, 120V) por cerca de 10 minutos a uma distância de cerca de 36cm para descorar ou inativar o composto fotocrômico nas amostras. A iluminância da amostra foi medida com o espectroradiômetro Licor e o valor encontrado foi de 21,9 Klux. As amostras foram então mantidas num ambiente escuro por pelo menos 1 hora antes do teste, para resfriar e prosseguir com desvanecimento até atingir um estado fundamental.

[226] Uma bancada óptica foi usada para medir as propriedades ópticas dos substratos revestidos e derivar a relação de absorção e as propriedades fotocrômicas. Cada amostra de teste foi colocada sobre a bancada óptica com uma fonte luminosa ativadora (uma lâmpada de arco Newport/Oriel

Modelo 66485 300-Watts equipada com um obturador UNIBLITZ®VS-25 de alta velocidade controlado por computador que fechava momentaneamente durante a coleta de dados para que a luz fortuita não interferisse com o processo de coleta de dados, um filtro de passagem de banda SCHOTT® 3mm KG-1, que removia radiação de comprimento de onda curto, filtro(s) de densidade neutra para atenuar a intensidade e uma lente de condensação para colimação de feixe) posicionados a um ângulo de incidência de 30° a 35° em relação à superfície da amostra de teste. A lâmpada de arco foi equipada com um controlador de intensidade de luz (Newport/Oriel modelo 68950).

[227] Uma fonte luminosa de banda larga para monitorar medições de resposta foi posicionada de forma perpendicular a uma superfície da amostra de teste. O sinal aumentado de comprimentos de onda visíveis mais curtos foi obtido coletando-se e combinando-se luz separadamente filtrada de uma lâmpada halógena de tungstênio de 100 watts (controlada por um suprimento de energia de tensão constante LAMBDA® UP60-14) com um cabo de fibra óptica bifurcado de dupla extremidade. A luz procedente de uma das extremidades da lâmpada halógena de tungstênio foi filtrada com um filtro SCHOTT®KG1 para absorver calor e um filtro HOYA® B-440 para permitir a passagem dos comprimentos de onda mais curtos. O outro lado da luz foi filtrado com um filtro SCHOTT®KG1 ou não foi filtrado. A luz foi coletada focando-se a luz de cada uma das laterais da lâmpada sobre uma extremidade separada do cabo de fibra óptica bifurcado de dupla extremidade e posteriormente combinada em uma única fonte luminosa que emergia da extremidade única do cabo. Uma haste luminosa de 4" foi conectada à extremidade única do cabo para garantir

uma mistura apropriada. A fonte luminosa de banda larga foi equipada com um obturador de alta velocidade controlado por computador UNIBLITZ® VS-25 que abria momentaneamente durante a coleta de dados.

[228] A polarização da fonte luminosa foi obtida passando-se a luz da extremidade única do cabo por um polarizador Moxtek, PROFLUX® mantido numa mesa estágio giratória motorizada e acionada por computador (Modelo M-061-PD da Polytech, PI). A feixe de monitoração foi ajustado para que o primeiro plano de polarização (0°) ficasse perpendicular ao plano da mesa de bancada óptica e o segundo plano de polarização (90°) ficasse paralelo ao plano da mesa de bancada óptica. As amostras foram operadas ao ar, a $23^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ mantidas por uma célula de ar controlada por temperatura.

[229] Para alinhar cada amostra, um segundo polarizador foi adicionado ao percurso óptico. O segundo polarizador foi ajustado em 90° do primeiro polarizador. A amostra foi colocada numa célula de ar num porta-amostra fixo montado sobre uma mesa estágio giratória (Modelo M-060 PD da Polytech, PI). Um raio laser (laser diodo Coherent-ULN 635) foi direcionado através dos polarizadores cruzados e a amostra. A amostra foi girada (na 3ª etapa à medida que o ponteiro de controle grosseiro se movia e na 0,1ª etapa à medida que o ponteiro do controle fino se movia) para encontrar a transmissão mínima. Neste ponto, a amostra foi alinhada paralelamente ou perpendicularmente em relação ao polarizador Moxtek e o segundo polarizador, e o raio laser de diodo foi removido do percurso óptico. A amostra foi alinhada $\pm 0,2^\circ$ antes de qualquer ativação.

[230] Para conduzir as medições, cada amostra de teste contendo um corante fotocromico foi exposta a $6,7 \text{ W/m}^2$ de UVA da fonte luminosa ativadora por 10 a 20 minutos para ativar o composto fotocromico. Um radiômetro International Light Research (Modelo IL-1700) com um sistema detector (detector Modelo SED033, Filtro B, e difusor) foi usado para verificar a exposição no início de cada dia. A luz procedente da fonte de monitoração que era polarizada em relação ao plano de polarização de 0° foi então passada pela amostra revestida e focada numa esfera integradora de 1", que foi conectada a um espectrofotômetro OCEAN OPTICS®S2000, utilizando um cabo de fibra óptica de função simples. A informação espectral, após passagem pela amostra, foi coletada utilizando-se OCEAN OPTICS®00IBase32 e software 00IColor e software de propriedade da PPG. Enquanto o material fotocromico era ativado, a posição da folha polarizadora era girada para frente e para trás para polarizar a luz procedente da fonte luminosa de monitoração para o plano de polarização de 90° e para trás. Os dados foram coletados por aproximadamente 600 a 1200 segundos em intervalos de 5 segundos durante a ativação. Para cada teste, a rotação dos polarizadores foi ajustada para coletar dados na seguinte sequência de planos de polarização: 0° , 90° , 0° , etc.

[231] Os espectros de absorção foram obtidos e analisados para cada amostra de teste utilizando o software Igor Pro (da WaveMetrics). A mudança na absorbância de cada direção de polarização para cada amostra de teste foi calculada subtraindo-se a medição de absorção de tempo 0 (ou seja, inativado) para as amostras em cada comprimento de onda testado. Os valores médios de absorbância foram obtidos na

região do perfil de ativação quando a resposta fotocromica do composto fotocromico estava saturada ou quase saturada (ou seja, regiões em que a absorbância medida não aumentava ou não aumentava significativamente ao longo do tempo) para cada amostra, calculando-se a média da absorbância em cada intervalo de tempo nesta região. Os valores médios de absorbância numa faixa predeterminada de comprimentos de onda correspondendo a $0 \lambda_{\text{max-vis}} \pm 5\text{nm}$ foram extraídos para as polarizações 0° e 90° e a relação de absorção para cada comprimento de onda nesta faixa foi calculada dividindo-se a absorbância média maior pela absorbância média pequena. Para cada comprimento de onda extraído, calculou-se a média de 5 a 100 pontos de dados. A relação de absorção média para o composto fotocromico foi calculada então determinando-se a média dessas relações de absorção individuais.

[232] A mudança na densidade óptica (ΔOD) do estado descorado para o estado escurecido foi determinada estabelecendo-se a transmitância inicial, abrindo-se o obturador da lâmpada xenon para fornecer radiação ultravioleta e alterar a lente de teste do estado descorado para um estado ativado (ou seja, escurecido). Os dados foram coletados em intervalos de tempo selecionados, medindo-se a transmitância no estado ativado, e calculando-se a mudança na densidade óptica de acordo com a fórmula: $(\Delta OD) = \log (\%T_b/\%T_a)$, onde $\% T_b$ é a transmitância percentual no estado descorado, $\% T_a$ é a transmitância percentual no estado ativado e o logaritmo é para a base 10.

[233] A meia-vida de desvanecimento ($T_{1/2}$) é o intervalo de tempo em segundos para o ΔOD da forma ativada do composto fotocromico nas amostras de teste para atingir metade do ΔOD

medido após quinze minutos, ou após a saturação ou quase-saturação ser atingida, à temperatura ambiente após remoção da fonte de luz ativadora, por exemplo, fechando-se o obturador. Os resultados desses testes são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

Exemplo No.	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	Relação de absorção	T $\frac{1}{2}$ (segundos)
Exemplo 15	465	5.25	145
Exemplo 15*	465	5.12	149
Exemplo 16	578	4.05	164
Exemplo 17	556	1.21	109
Exemplo 18	585	1.24	84
Exemplo 19	442	4.47	---
Exemplo 19*	442	4.57	---
Exemplo 20	579	3.78	167
Exemplo 21	586	1.20	85
Exemplo 22	465	3.61	295
Exemplo 23	578	2.31	258
Exemplo 24	465	3.66	184
Exemplo 25	577	3.50	255
Exemplo 26	465	5.48	248
Exemplo 27	679	4.31	---
Exemplo 28	557	1.20	196
Exemplo 29	464	3.74	174
Exemplo 30	555	1.16	168
CE 2	466	6.79	3042
CE 3	581	4.72	>3600
CE 4	559	1.25	1065
CE 5	585	1.33	1590
CE 6	443	7.28	---
CE 7	678	5.18	---

[234] Exemplo No. * denota uma amostra tendo uma camada de alinhamento de TAC friccionado.

REIVINDICAÇÕES

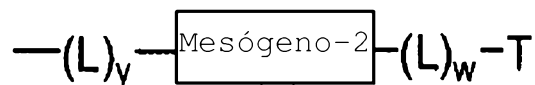
1. Composição de cristal líquido, caracterizada pelo fato compreender:

- um composto contendo mesógeno representado por uma das seguintes estruturas:



onde:

a) cada X é independentemente um grupo representado por:



onde w é 1, y é um número inteiro de 2 a 25, e z é 1, e em $-(L)_y-$ e $-(L)_w-$ nenhum dos dois grupos arileno estão ligados por uma ligação simples; ou um resíduo do mesmo;

b) cada P é um grupo reativo independentemente selecionado de um grupo Q, amino, alquilamino, nitro, acrilato, metacrilato, 2-cloroacrilato, 2-fenilacrilato, acriloilfenileno, acrilamida, metacrilamida, 2-cloroacrilamida, 2-fenilacrilamida, oxetano, glicidila, ciano, vinil éter, vinil éster, um derivado de estireno, siloxano, derivados de etilenoimina, ou grupos monovalentes ou divalentes quirais ou não-quirais substituídos ou não substituídos, selecionados de radicais esteróides, radicais terpenóides, radicais alcalóides, e suas misturas, onde os substituintes são independentemente selecionados de alquila, alcoxi, amino, cicloalquila, alquilalcoxi, fluoroalquila, ciano, cianoalquila, cianoalcoxi ou suas misturas, ou P é uma estrutura tendo de 2 a 4 grupos reativos ou P é um precursor de polimerização por abertura de anel via metátese substituído ou não substituído;

c) o grupo Q é hidroxila, amina, alquênica, alquínica, azida, silila, silil hidreto, oxi(tetrahydro-2H-piran-2-ila), tiol, isocianato, tioisocianato, acriloxi, metacriloxi, 2-(acriloxi)etilcarbamila, 2-(metacriloxi)etilcarbamila, aziridinila, aliloxicarboniloxi, epóxi, ácido carboxílico, derivados de ácido carboxílico, especialmente selecionados de éster carboxílico, amida e anidrido carboxílico, ou haleto de acila, preferivelmente os derivados de ácido carboxílico são selecionados de éster de ácido itacônico, derivados de ácido maleico, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinâmico não substituídos, derivados de ácido cinâmico que são substituídos com pelo menos um de metila, metoxi, ciano e halogênio;

d) cada L é independentemente selecionado para cada ocorrência, igual ou diferente, de um espaçador polisubstituído, monosubstituído, não substituído ou ramificado de ligação simples, selecionado independentemente de arileno, alquilenos (C_1-C_{30}), alquilenocarboniloxi (C_1-C_{30}), alquilenosamino (C_1-C_{30}), alquilenoxi (C_1-C_{30}), perfluoroalquilenos (C_1-C_{30}), perfluoroalquilenoxi (C_1-C_{30}), alquilenosilila (C_1-C_{30}), dialquilenosiloxila (C_1-C_{30}), alquilenocarbonila (C_1-C_{30}), alquilenoxicarbonila (C_1-C_{30}), alquilenocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenosaminocarbonila (C_1-C_{30}), alquilenosaminocarboniloxi (C_1-C_{30}), alquilenosaminocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenouréia (C_1-C_{30}), alquilenotiocarbonilamino (C_1-C_{30}), alquilenosaminocarboniltio (C_2-C_{30}), alquilenos (C_2-C_{30}), tioalquilenos (C_1-C_{30}), alquilenosulfona (C_2-C_{30}), ou alquilenosulfóxido (C_1-C_{30}), onde cada substituinte é independentemente selecionado de alquila (C_1-C_5), alcoxi (C_1-C_5), fluoro, cloro, bromo, ciano,

éster de alcenoato (C_1-C_5), isocianato, tioisocianato, ou fenila;

e) o grupo R é selecionado de hidrogênio, alquila C_1-C_{18} , alcoxi C_1-C_{18} , alcóxicarbonila C_1-C_{18} , cicloalquila C_3-C_{10} , cicloalcoxi C_3-C_{10} , poli(alcoxi C_1-C_{18}), ou um grupo alquila C_1-C_{18} de cadeia linear ou ramificada que é não substituído ou substituído com ciano, fluoro, cloro, bromo, ou alcoxi C_1-C_{18} , ou poli-substituído com fluoro, cloro ou bromo; e

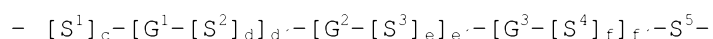
f) os grupos Mesógeno-1 e Mesógeno-2 são, cada qual independentemente, um grupo cristal líquido linear rígido calamítico, um grupo cristal líquido calamítico curvado rígido, ou um grupo cristal líquido rígido discótico;

g) o grupo T é selecionado de P e de hidrogênio, arila, alquila, alcoxi, alquilalcoxi, alcóxi-alcoxi, polialquiléter, alquil(C_1-C_6)-alcoxi(C_1-C_6)alquila(C_1-C_6), polietilenoxi e polipropilenoxi,

- um composto selecionado a partir de um composto fotocrômico, um composto dicróico e um composto fotocrômico-dicróico; e

- opcionalmente um polímero de cristal líquido.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de os grupos mesógeno-1 e mesógeno-2 no composto contendo mesógeno terem, independentemente, uma estrutura representada por:



onde:

(i) cada G^1 , G^2 e G^3 é independentemente selecionado para cada ocorrência de: um grupo divalente selecionado de um grupo aromático substituído ou não substituído, um grupo alicíclico substituído ou não substituído, um grupo heterocíclico

substituído ou não substituído, e suas misturas, onde os substituintes são selecionados de: tiol, hidroxialquila (C_1-C_{18}), isocianatoalquila (C_1-C_{18}), acrilóiloxi, acrilóiloxilalquila (C_1-C_{18}), halogênio, alcoxi C_1-C_{18} , poli(alcoxi (C_1-C_{18}), amino, aminoalquilenos (C_1-C_{18}), alquilamino C_1-C_{18} , dialquilamino (C_1-C_{18}), alquila C_1-C_{18} , alquenila C_2-C_{18} , alquinila C_2-C_{18} , alquil C_1-C_{18} -alcoxi (C_1-C_{18}), alcóxicarbonila C_1-C_{18} , alquilcarbonila C_1-C_{18} , alquiloxicarboníloxi C_1-C_{18} , arilóxicarboníloxi, perfluoroalquilamino (C_1-C_{18}), di(perfluoro)alquilamino (C_1-C_{18}), acetila C_1-C_{18} , cicloalquila C_3-C_{10} , cicloalcoxi C_3-C_{10} , isocianato, amido, ciano, nitro, um grupo alquila C_1-C_{18} de cadeia linear ou ramificada que é monosubstituído com ciano, halo ou alcoxi C_1-C_{18} , ou polisubstituído com halo e um grupo compreendendo uma das seguintes fórmulas: $-M(T)_{(t-1)}$ e $-M(OT)_{(t-1)}$, onde M é selecionado de alumínio, antimônio, tântalo, titânio, zircônio e silício, T é selecionado de radicais organofuncionais, radicais hidrocarboneto organofuncionais, radicais hidrocarboneto alifáticos, e radicais hidrocarboneto aromáticos, e t é a valência de M;

(ii) c, d, e, e f são, cada qual independentemente selecionados de um número inteiro variando de 0 a 20, inclusive; d', e' e f' são, cada qual, independentemente, um número inteiro de 0 a 4, contanto que uma soma de d' + e' + f' seja de pelo menos 2; e cada S^1 , S^2 , S^3 , S^4 e S^5 é independentemente selecionado, para cada ocorrência, de uma unidade espaçadora selecionada de:

(A) $-(CH_2)_g-$, $-(CF_2)_h-$, $-(Si(CH_2)_g-$, ou $-(Si(CH_3)_2O)_h$, onde g é independentemente selecionado, para cada ocorrência, de 1 a 20, e h é um número inteiro de 1 a 16, inclusive;

(B) $-N(Z)-$, $-C(Z)=C(Z)-$, $-C(Z)=N-$, $-C(Z')_2-C(Z')_2-$ ou uma ligação simples, onde Z é independentemente selecionado para cada ocorrência de hidrogênio, alquila C_1-C_6 , cicloalquila e arila, e Z' é independentemente selecionado, para cada ocorrência, de alquila C_1-C_6 , cicloalquila e arila; ou

(C) $-O-$, $-C(O)-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)(O)-$, $-(O)S(O)O-$, $-O(O)S(O)O-$ ou resíduo alquilenos C_1-C_{24} de cadeia linear ou ramificada, dito resíduo alquilenos C_1-C_{24} sendo não substituído, monosubstituído com ciano ou halo, ou polisubstituído com halo;

contanto que, quando duas unidades espaçadoras compreendendo heteroátomos estiverem unidas, as unidades espaçadoras sejam ligadas de tal forma que os heteroátomos não fiquem diretamente ligados entre si e quando S^1 e S^5 estiverem ligados a outros grupos, eles sejam ligados de forma tal que dois heteroátomos não fiquem diretamente ligados entre si.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o composto contendo mesógeno ser selecionada do grupo de compostos seguintes, tendo a nomenclatura IUPAC:

- a) 1,12-bis{2-(4-(4-(4-(3-(metacriloiloxi)propiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)etiloxi)dodecil-1,12-diona;
- b) 1,12-bis(6-(4-(4-(4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona;
- c) 1,10-bis(6-(4-(4-(4-(6-(metacriloiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)benzoiloxi)hexiloxi)2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorodecil-1,10-diona;
- d) 1,12-bis{6-(4-(4-(6-metacriloiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)benzoiloxi)hexiloxi)dodecil-1,12-diona;
- e) 1,4-bis{(6-(6-(6-(6-(6-(6-(trans-4-(4-(6-acriloiloxi)hexiloxi)benzoiloxi)fenil)ciclohexiloxi)

hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi} butan-1,4-diona;

f) 1,4-bis{(6-(6-(6-(6-(6-(4-(4-(4-(4-(6-acriloiloxihexiloxi)benzoiloxi)fenil)feniloxicarbonil)feniloxi)hexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi)-6-oxohexiloxi} butan-1,4-diona.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizada pelo fato de o composto contendo mesógeno ser um monômero de cristal líquido ou resíduo do mesmo.

5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizada pelo fato de o composto contendo mesógeno ser um monômero difuncional que pode ser incorporado à cadeia polimérica principal.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de o polímero de cristal líquido estar presente e ser um copolímero em bloco e não em bloco compreendendo o resíduo do composto contendo mesógeno incorporado ao copolímero.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um de um material fotossensível, material não-fotossensível, e um ou mais aditivos, sendo que um ou mais aditivos são selecionados do grupo consistindo de um cristal líquido, um aditivo de controle de propriedade de cristal líquido, um material óptico não-linear, um corante, um promotor de alinhamento, um melhorador cinético, um fotoiniciador, um iniciador térmico, um surfactante, um inibidor de polimerização, um solvente, um estabilizante de luz, um estabilizante térmico, um agente de desmoldagem, um

agente de controle reológico, um gelificador, um agente nivelador, um varredor de radicais livres, um agente de acoplamento, um aditivo de controle de desnivelamento, um material polimérico em bloco e não em bloco, e um promotor de adesão.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizada pelo fato de o pelo menos um composto fotocrômico ou composto fotocrômico-dicróico ser selecionado do grupo consistindo de naftopiranos indeno-fundidos, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, espirofluoreno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinolinopiranos, fluoroantenopiranos, espiropiranos, benzoxazinas, naftoxazinas, espiro(indolino)naftoxazinas, espiro(indolino)piridobenzoxazinas, espiro(indolino)fluorantenoxazinas, espiro(indolino)quinoxazinas, fulgidas, fulgimidas, diariletenos, diarilalquiletenos, diarilalqueniletenos, compostos fotocrômicos não termicamente reversíveis, e suas misturas.

9. Método para formar um elemento oftálmico, caracterizado pelo fato de compreender:

- formular uma composição de cristal líquido, conforme definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8;
- revestir uma porção de um substrato com a composição de cristal líquido;
- alinhar a composição de cristal líquido no revestimento; e
- curar a camada de revestimento de cristal líquido.

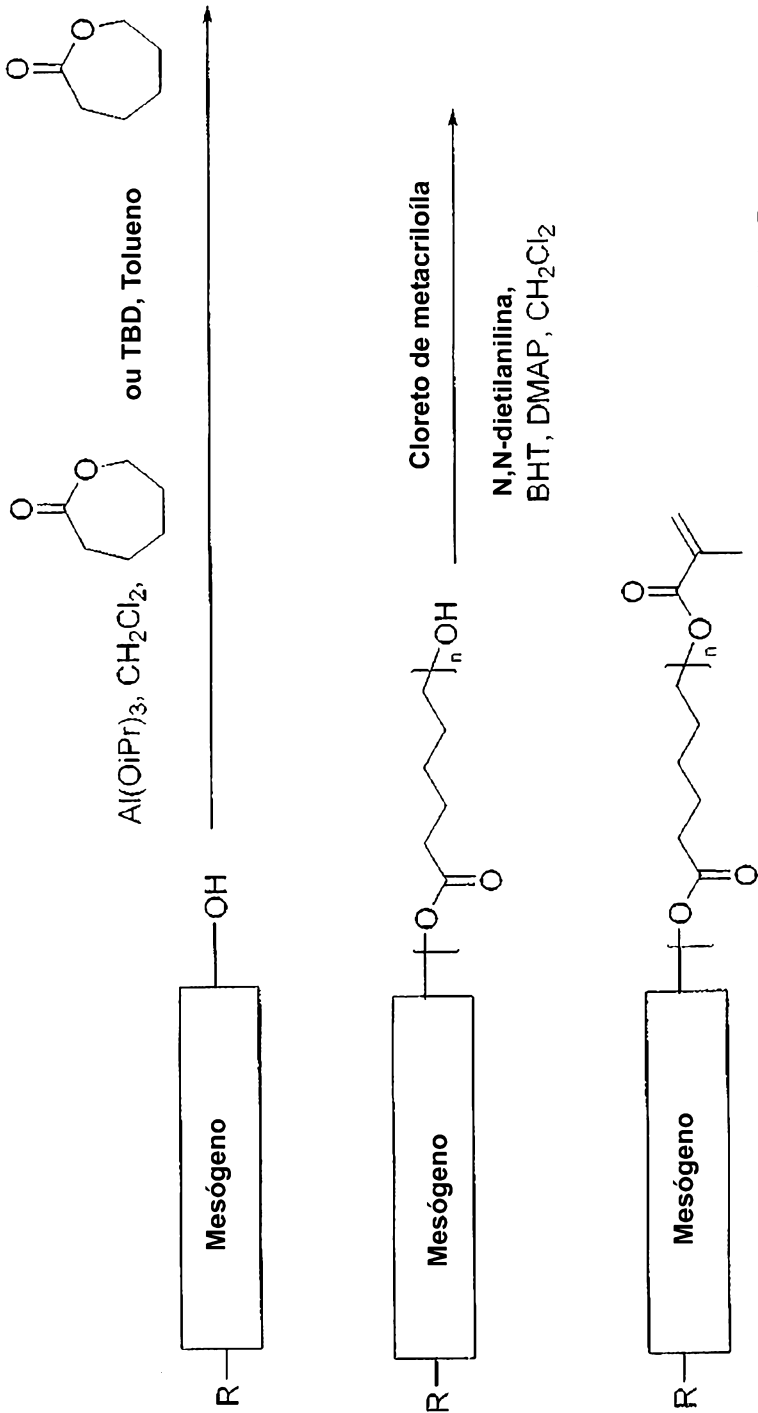


FIG. 1

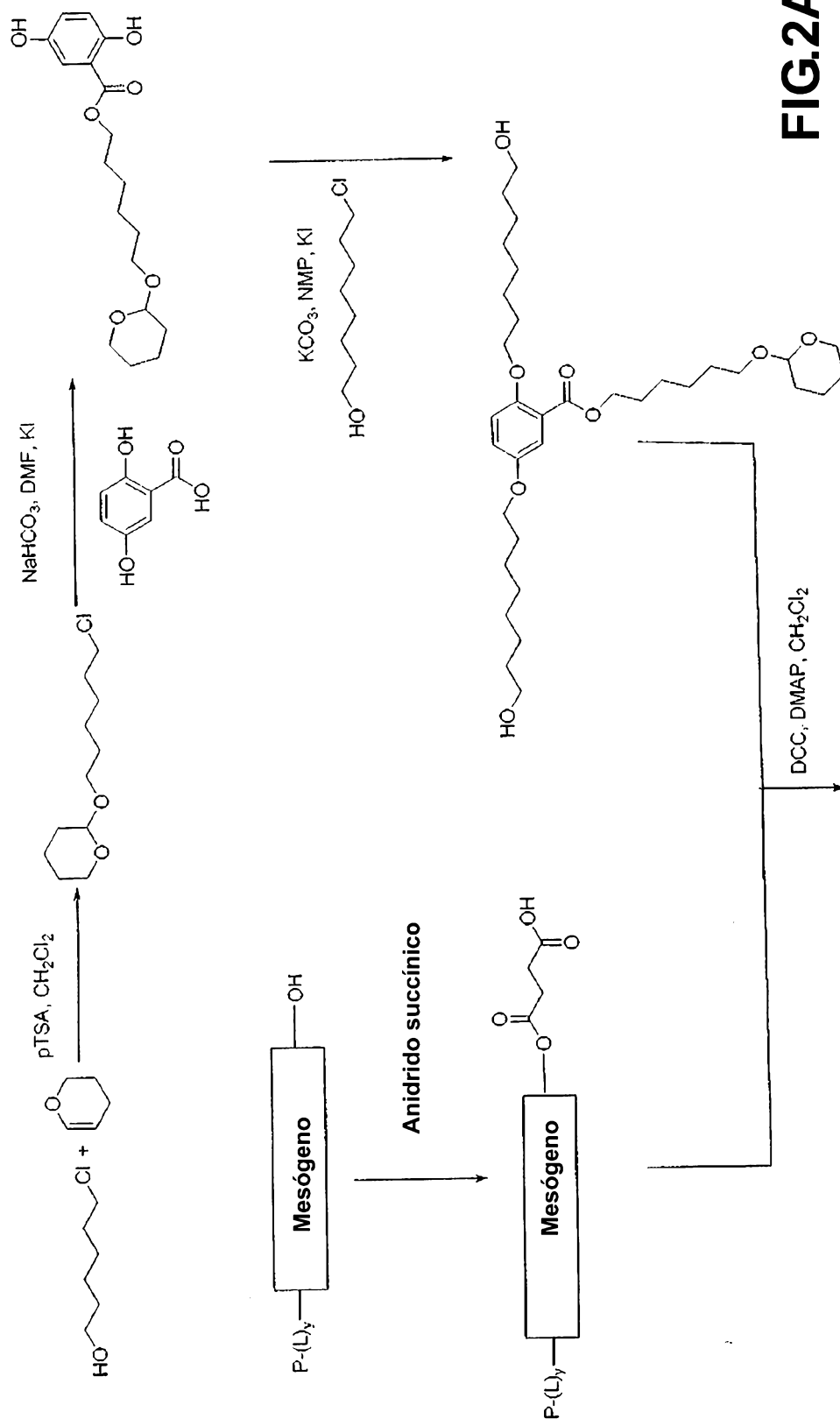


FIG.2A

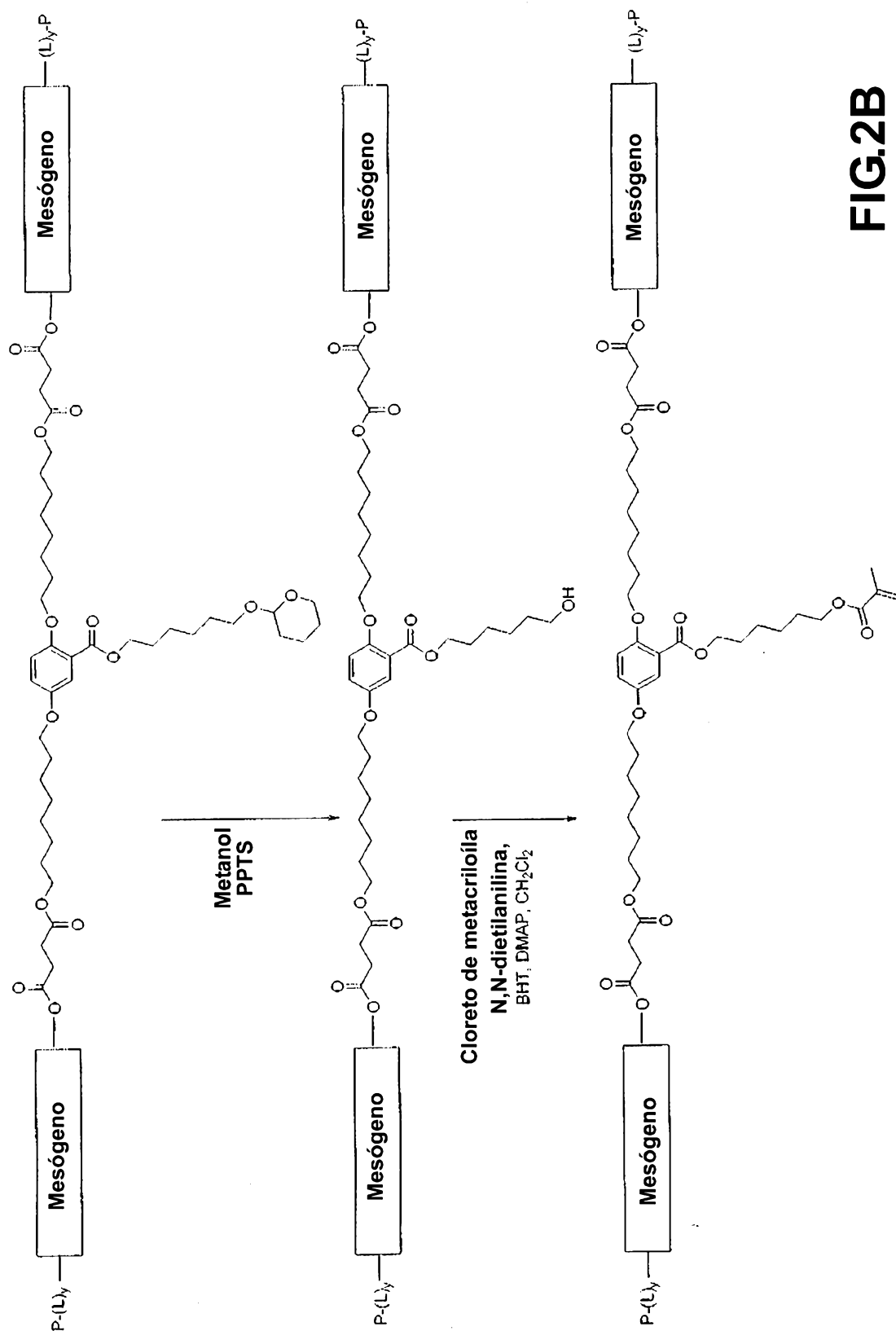


FIG.2B

4/13

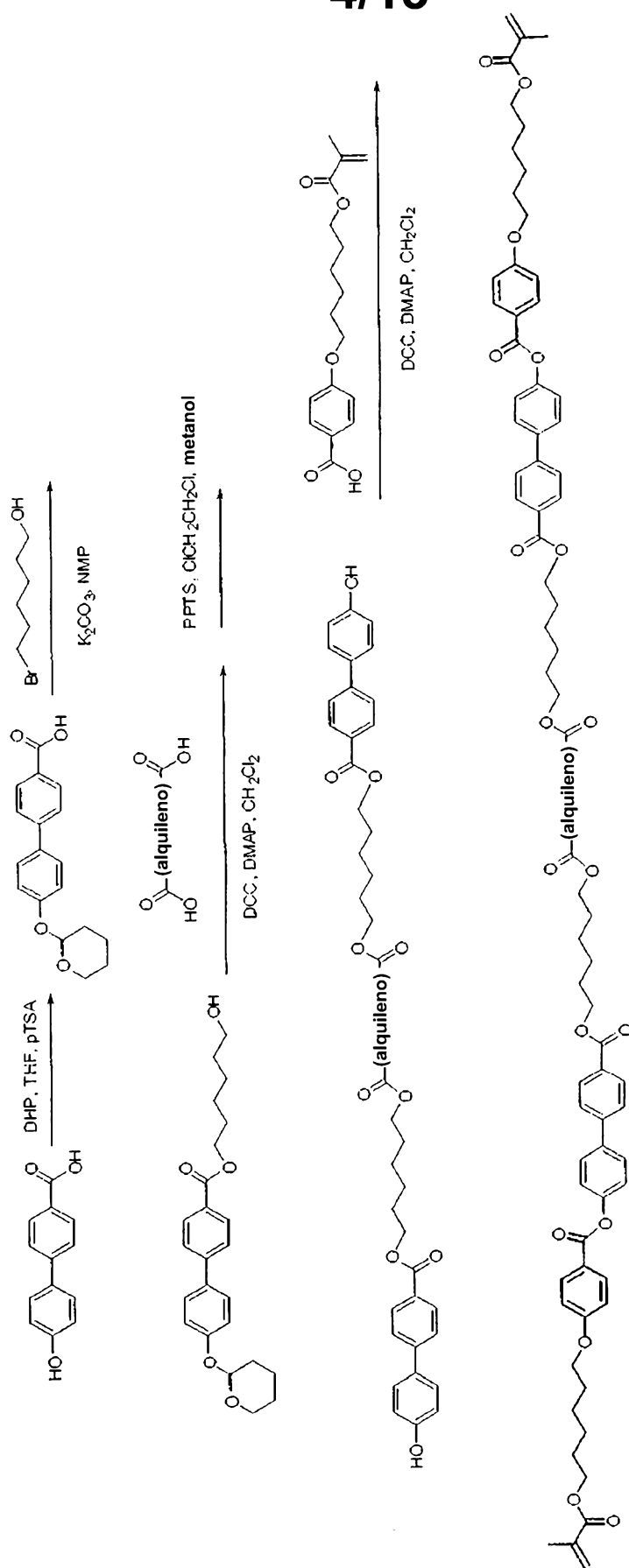


FIG.3

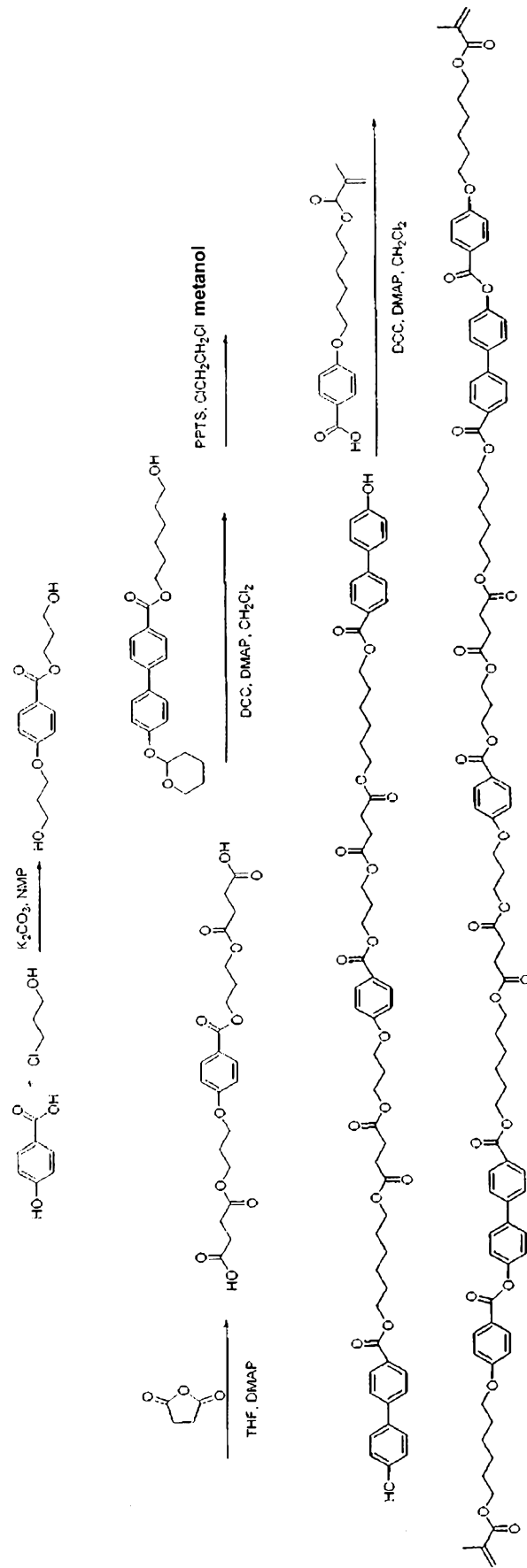


FIG.4

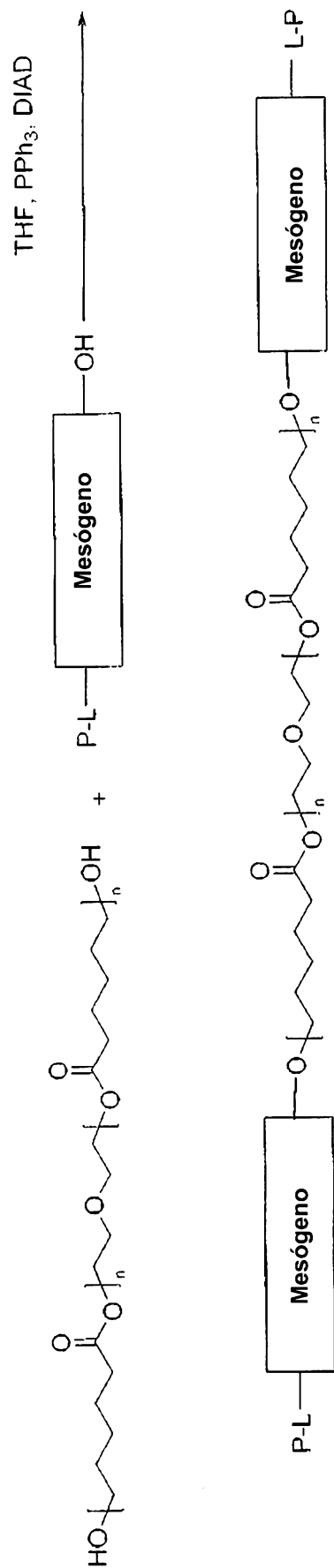


FIG.5

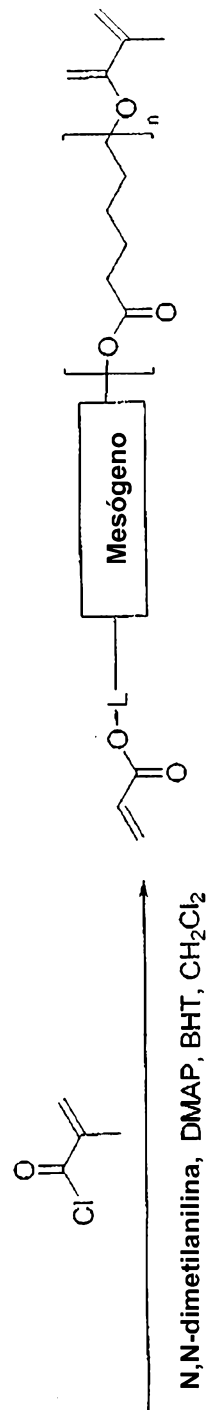
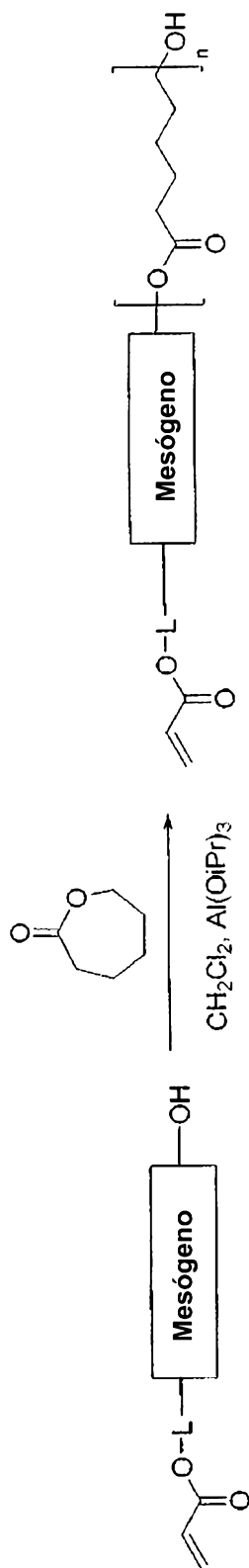


FIG.6

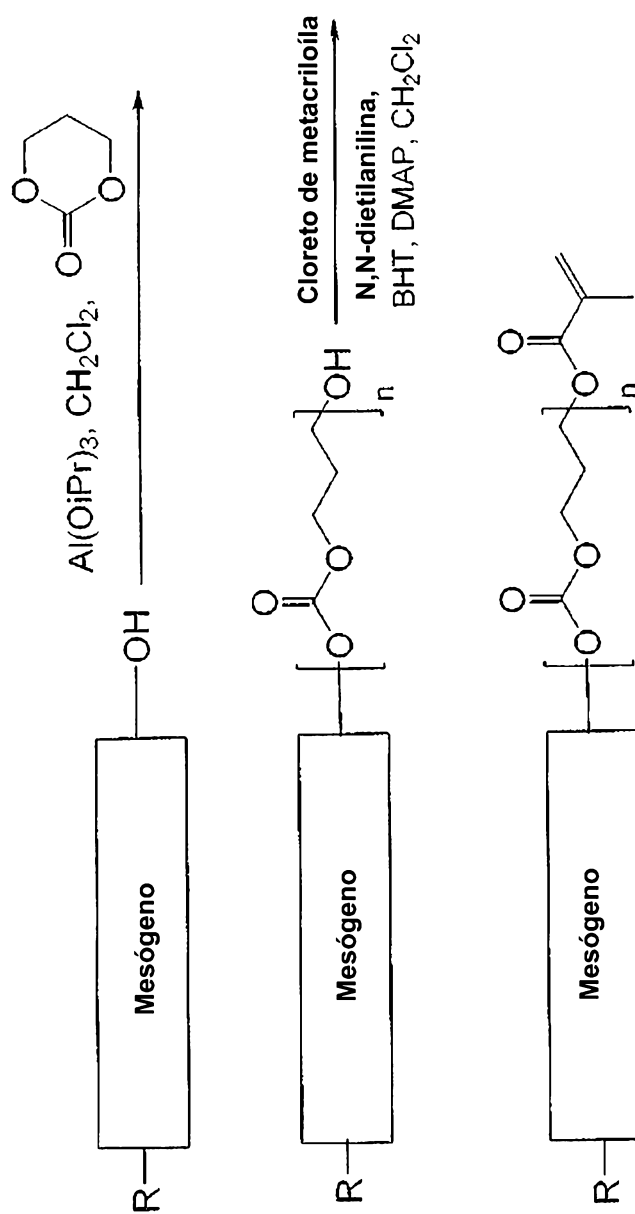


FIG.7



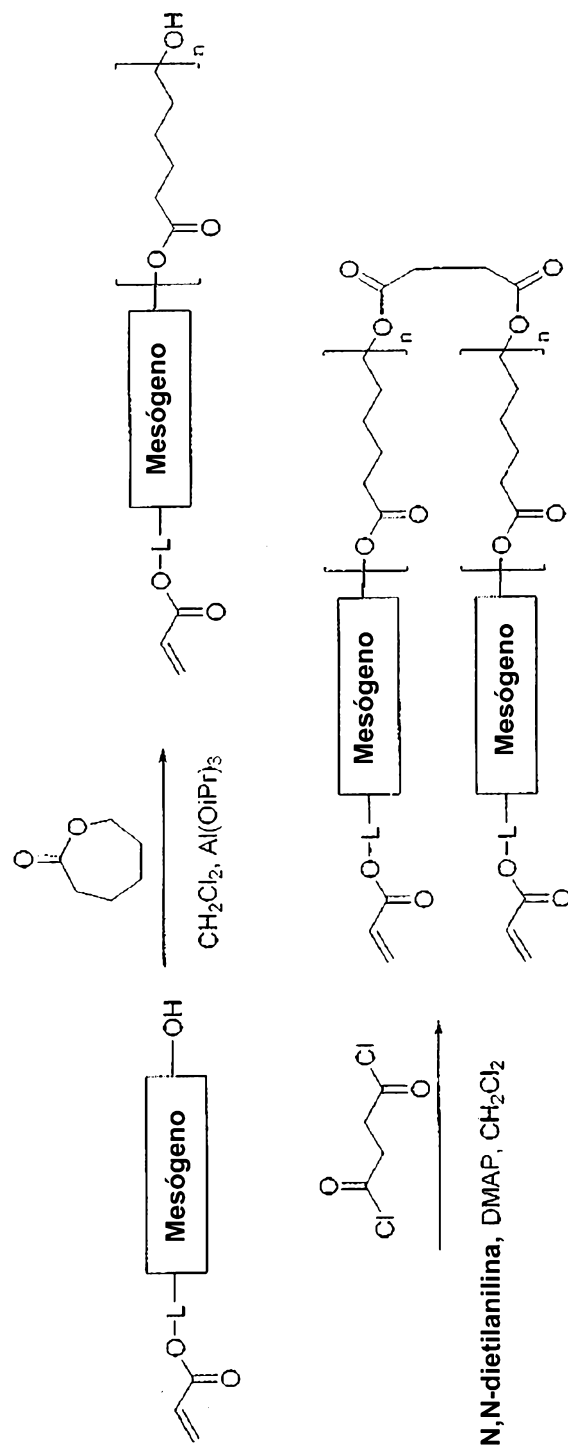


FIG.9

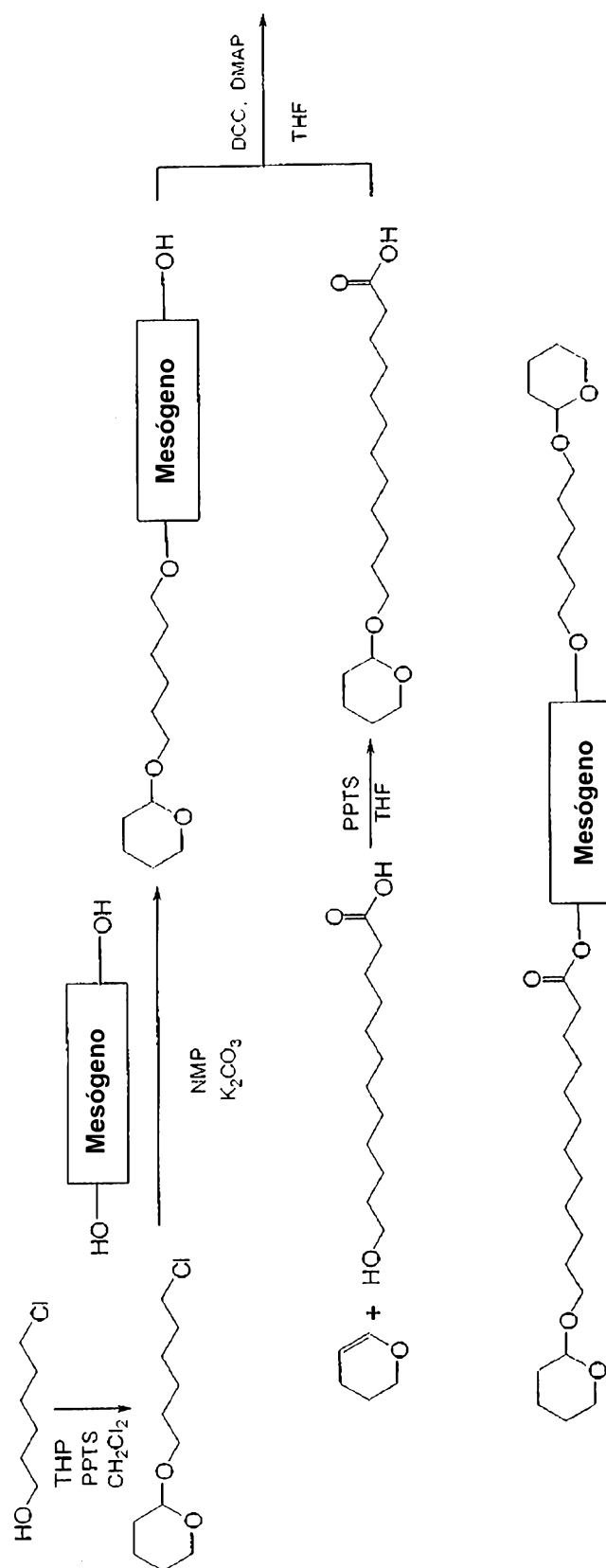


FIG.10

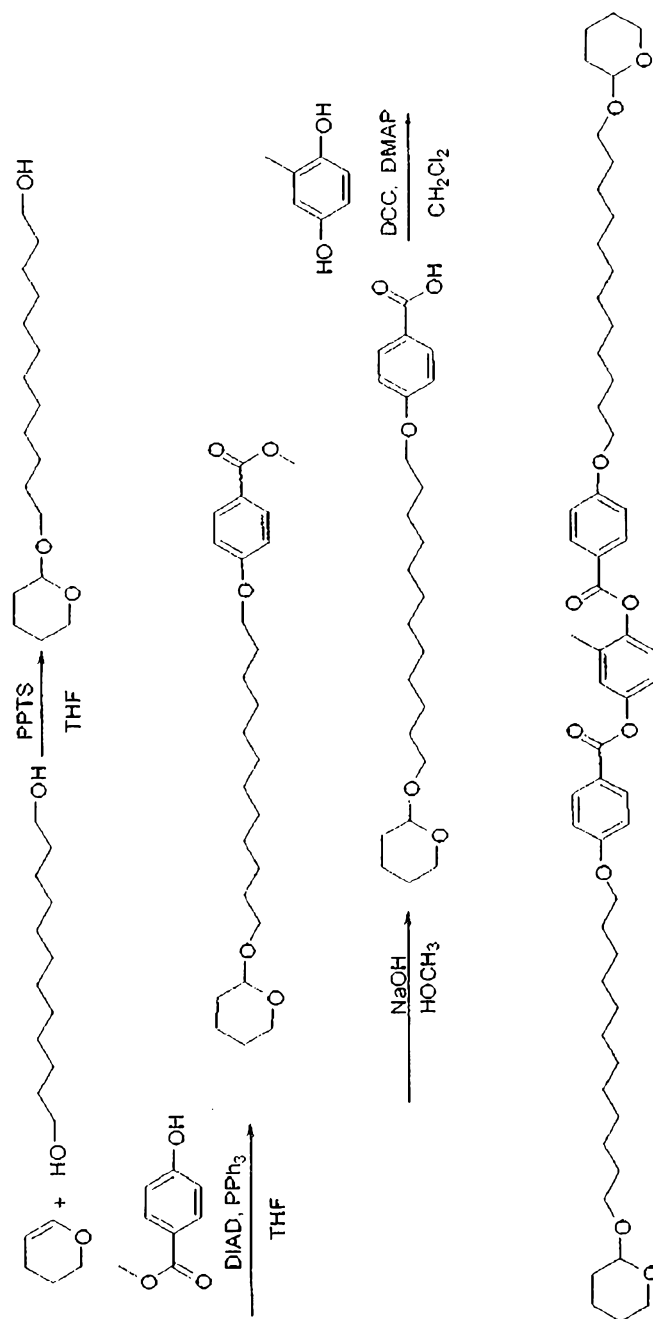


FIG.11

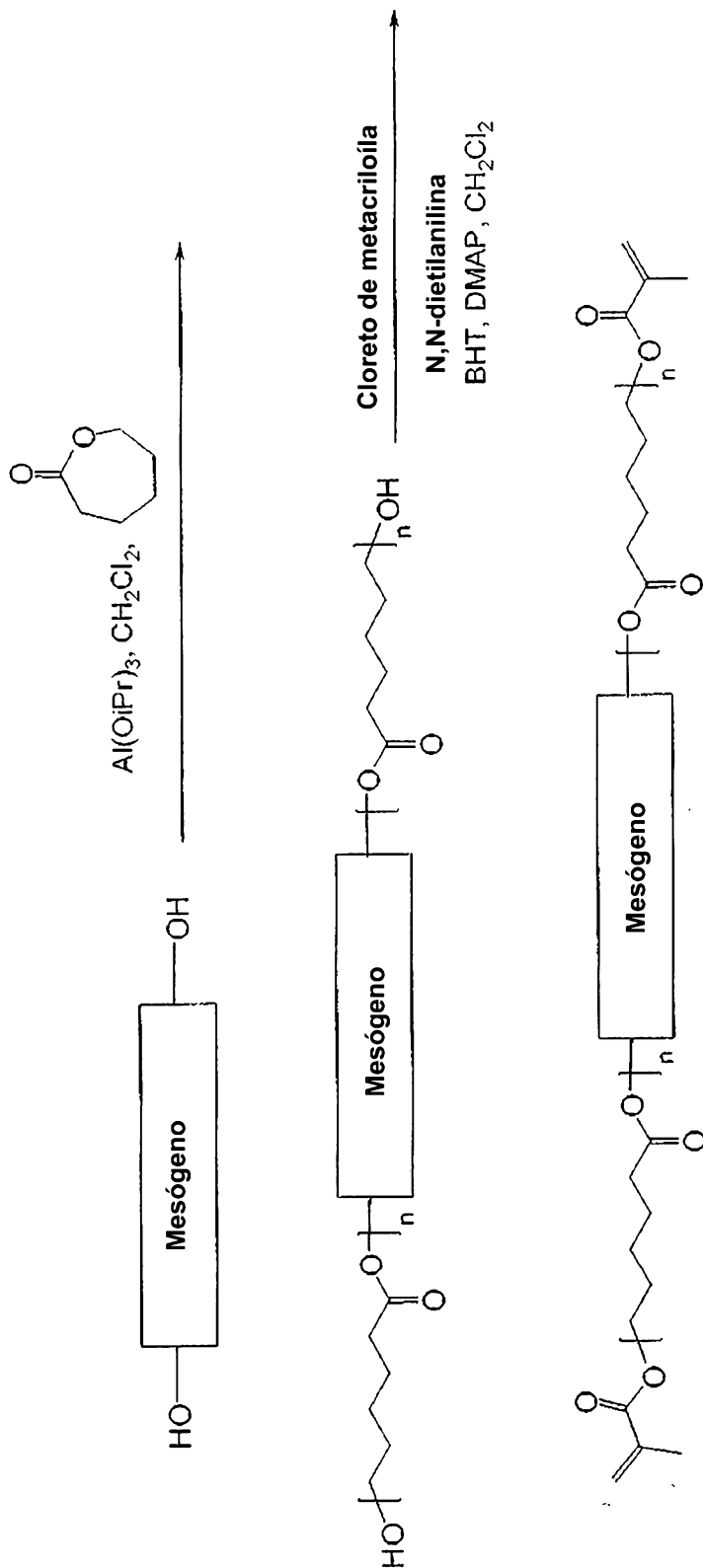


FIG.12

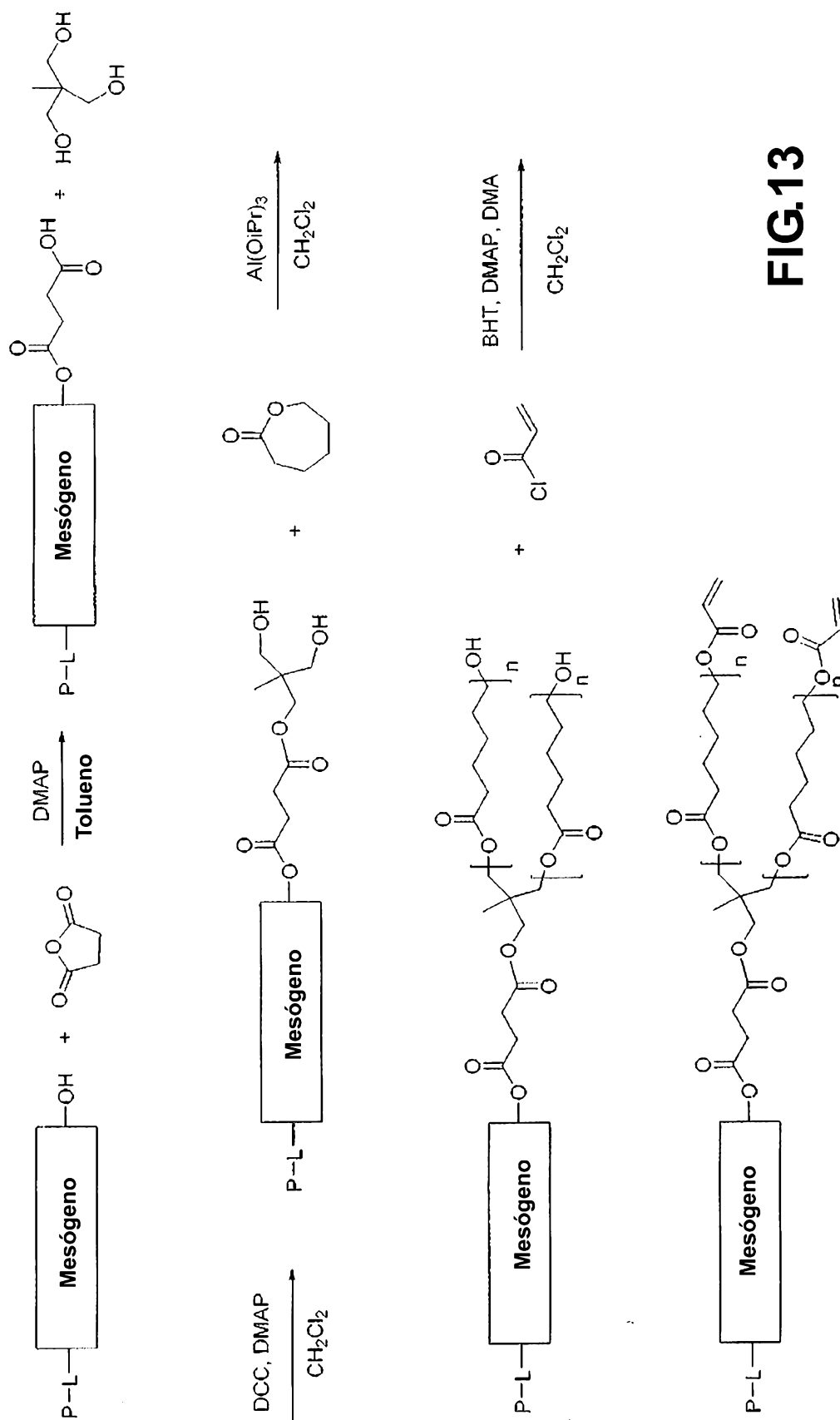


FIG.13