



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900495263
Data Deposito	05/02/1996
Data Pubblicazione	05/08/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		

Titolo

RESINA TERMOINDURENTE ANISOTROPA CHIRALE IN CRISTALLI LIQUIDI STABILIZZATI CON POLIMERI

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"RESINA TERMOINDURENTE ANISOTROPA CHIRALE IN CRISTALLI LIQUIDI STABILIZZATI CON POLIMERI"

a nome: SNIARICERCHE S.c.p.a., di nazionalità italiana, con sede a Pisticci Scalo (MT)

MI 96 A 0201

TESTO DELLA DESCRIZIONE

Campo dell'invenzione

La presente invenzione riguarda la sintesi di nuove resine termoindurenti anisotrope che sono particolarmente utili come materiali di matrice per la produzione di pellicole di cristalli liquidi stabilizzati con polimeri e dispositivi impieganti tali pellicole. La presente invenzione riguarda pure una nuova resina termoindurente anisotropa chiralica prodotta mediante la reazione di monomeri epossidici cristallini liquidi e agenti di indurimento chiralici. L'invenzione riguarda inoltre l'impiego di resine termoindurenti anisotrope chiraliche (CAT) nella produzione sia di polimeri dispersi in cristalli liquidi (LCDP) che di dispositivi a cristalli liquidi dispersi in polimeri (PDLC). Le nuove CAT sono particolarmente utili in dispositivi che utilizzano cristalli liquidi colesterici poichè è possibile aumentare il contenuto di polimero nelle dispersioni di polimero/cristallo liquido e conseguentemente aumentare le proprietà di auto-mantenimento dei campioni nel produrre grandi pellicole flessibili. Nel caso di dispositivi PDLC, la presenza di una matrice colesterica anisotropa riduce la nebbia, poichè l'indice

25 FEB. 1996

di rifrazione delle gocce e della matrice colesterica può essere meglio adattato. La presente invenzione descrive pure la sintesi di nuove CAT mediante reazione di un monomero epossidico a cristallo liquido con un agente di indurimento chiralico, e la loro applicazione nella tecnologia dei LCDP e PDLC.

SFONDO DELL'INVENZIONE

Le dispersioni polimeriche sono attualmente una classe molto ampia di materiali in cui la concentrazione in peso del polimero può essere grande sino all'80% o piccola dell'ordine del 2% in dipendenza dall'applicazione e dal tipo di materiali polimerici impiegati. Nella loro forma tradizionale, la concentrazione di polimero è circa il 50%, ed il cristallo liquido è disperso sotto forma di gocce entro il polimero (J.W. Doane "Polymer dispersed liquid crystals: Boojums at work" MRS Bulletin Vol. XVI, pp. 22-28, Gennaio 1991). In questo caso, il cristallo liquido è contenuto entro cavità chiuse del polimero, e per le celle di visualizzazione non sono richieste guarnizioni. Le caratteristiche di risposta elettroottiche della cella dipendono dalla struttura nematica entro le cavità, dalle dimensioni delle cavità e dalle proprietà fisiche del cristallo liquido e del materiale polimerico. Nel caso di basse concentrazioni di polimero (1-5%), i materiali polimerici sono del tipo gel, in cui fragili reti di polimeri reticolati creano effetti elettroottici insoliti. Per queste dispersioni di gel, il materiale di cristallo liquido deve essere sigillato entro la cella di

visualizzazione non solamente per impedire al materiale di trafilare fuori, ma anche per fissare meccanicamente la cella di visualizzazione. Sono pure normalmente richiesti strati di allineamento sui substrati della cella. Dispersioni di gel rappresentano aspetti nuovi della tecnologia. Esse sono particolarmente attrattivi poiché esse forniscono un metodo semplice per realizzare elementi di oscuramento della luce o elementi otturatori privi di nebbia che sono desiderabili per visualizzatori a visione diretta.

Varie forme di dispersioni di cristalli liquidi in polimeri (LCDP) sono state recentemente studiate in molti campi grazie alle loro proprietà elettroottiche. Queste dispersioni polimeriche presentano alcuni vantaggi relativamente ai dispositivi a cristalli liquidi, infatti esse sono ad automantenimento, inoltre esse consentono la preparazione di grandi pannelli omogenei e operano in assenza di polarizzatori, il che riduce sostanzialmente la trasmissione della luce. Tuttavia, in questi materiali, i polimeri sono solitamente isotropi e, conseguentemente, essi presentano nebbia quando visti con ampi angoli.

In alcuni lavori recenti, i richiedenti hanno impiegato polimeri a cristalli liquidi a catene laterali come matrice nel LCDP per ridurre il fenomeno della nebbia (haze) ma tale metodo presenta alcuni problemi a causa della elevata solubilità del cristallo liquido di basso peso molecolare nel polimero del

cristallo liquido a catene laterali che limita il processo di separazione delle fasi e anche a causa della necessità di allineare il polimero con un campo elettrico o magnetico, il che rende difficile adattare il processo per produzione di grande scala. (R.A.M. Hikmet Liquid Crystals, 1991, Vol. 9, No. 3, 495-416).

Un altro problema di questi materiali è costituito dal fatto che essi sono trasparenti solamente nello stato di campo-ON, limitando le aree di applicazione per ragioni di sicurezza. Alcuni materiali elettroottici nuovi, che presentano un comportamento di "doppia modalità" sono stati descritti nella letteratura tecnica (Kikuchi et al. Polymer for Advanc. Technol., Int. Display Conferenze 1991). Questi materiali contengono una piccola percentuale (1-5%) di un polimero a cristallo liquido a catene laterali, disperso in un cristallo liquido colesterico. E' ben noto che materiali colesterici possono manifestare un comportamento del tipo a "doppia modalità" a causa della loro struttura elicoidale. Quando un campo elettrico viene applicato ad un campione, gli assi elicoidali del cristallo liquido colesterico sono orientati casualmente in una struttura conica focale e il campione diviene disperdente. Per tensione più alta il cristallo liquido è completamente orientato ed il campione appare come trasparente. Il ruolo del polimero in questi materiali è quello di stabilizzare gli stati ottici dei campioni. La percentuale del polimero nei campioni descritti nella

letteratura tecnica è inferiore al 5% poichè un contenuto di polimero più elevato sarebbe suscettibile di distruggere il comportamento a "doppia modalità". Quando la concentrazione del polimero è così bassa, i campioni non hanno le proprietà di auto-mantenimento che li rendono utili per grandi pannelli flessibili.

Aumentando la quantità di matrice sino a 60-80%, la fase continua è costituita dal legante e l'inclusione è formata mediante le microgocce di cristalli liquidi di bassa massa. In questo caso, è molto più accurato definire questi dispositivi come (PDLC). Questi tipi di dispersioni sono correntemente quelli meglio disponibili e i loro funzionamenti sono meglio compresi. Uno degli aspetti più critici di questi dispositivi è quello della nebbia (o haze) (trasmissione a dipendenza angolare). La sfida per questa tecnologia è quella di sviluppare dispersioni che manifestino elevato contrasto sotto tutti gli angoli di visione. Ciò può essere realizzato progettando materiali che siano privi di nebbia sotto tutti gli angoli di osservazione nello stato trasparente e opachi o traslucidi per tutti gli angoli di osservazione nello stato disperdente. Una soluzione è stata quella di impiegare cristalli liquidi polimerici al posto di normali polimeri isotropi in modo tale che le gocce di cristallo liquido birifrangenti risiedano in una matrice polimerica anch'essa birifrangente. Se entrambi gli indici di rifrazione ordinario e straordinario del polimero e delle gocce sono adattati, allora può essere ottenuto il funzionamento privo

di nebbia. Benchè tale effetto sia stato dimostrato, lo sviluppo di questi materiali è ancora problematico, particolarmente nel trovare cristalli liquidi polimerici che abbiano adatti indici di rifrazione e che si separino in fase dai cristalli liquidi di basso peso molecolare per formare gocce.

Materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in una matrice polimerica, come ad esempio dispositivi a cristalli liquidi dispersi in polimeri (PDLC) e dispositivi a fasi allineate curvilinearmente nematici (NCLP) comprendono generalmente gocce di un materiale di cristallo liquido nematico biassialmente birifrangente disperso in una matrice polimerica trasparente. Questi dispositivi sono interessanti poichè essi possono essere controllati elettricamente o commutati tra stati relativamente traslucido (cioè disperdente la luce o quasi opaco) e relativamente trasparente (cioè trasmittente la luce). Ciò si verifica poichè le gocce di cristallo liquido presentano birifrangenza, cioè anisotropia ottica. Tutti i cristalli liquidi hanno due indici di rifrazione: un indice di rifrazione straordinario misurato lungo l'asse longitudinale dei cristalli liquidi rigidi tipo barretta, e un indice di rifrazione ordinario più piccolo misurato in un piano perpendicolare all'asse longitudinale. Conseguentemente, le gocce disperdono fortemente luce quando esse sono orientate casualmente nella matrice ed i dispositivi appaiono traslucidi (o quasi opachi). In seguito alla applicazione o di un campo elettrico o di un campo magnetico,

tuttavia, gli assi longitudinali delle gocce di cristalli liquidi vengono allineati lungo la direzione del vettore campo elettrico/ campo magnetico e trasmettono più direttamente luce.

Se gli indici di rifrazione del materiale di cristallo liquido e della matrice polimerica sono strettamente adattati mentre si trovano nello stato allineato indotto dal campo, allora i dispositivi appaiono trasparenti. Così, in seguito all'applicazione di un campo elettrico o magnetico, ad esempio, il dispositivo commuta da uno stato in cui esso appare traslucido (quasi opaco) ad uno stato in cui esso appare trasparente. In seguito a rimozione del campo elettrico o magnetico, il dispositivo ritorna ad uno stato traslucido (opaco).

Dispositivi contenenti materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in una matrice polimerica hanno trovato impiego come valvole per la luce, filtri, elementi otturatori o scuri, visualizzatori di informazioni, vetri e finestre per impieghi in architettura, tra gli altri usi.

L'inclusione di cristalli liquidi in una matrice polimerica è ben nota nel campo. Un primo sviluppo nell'impiego di questi materiali compositi è descritto da Elliot nel brevetto francese No. 2.139.537. Elliot ha impiegato polimeri come leganti per cristalli liquidi, emulsionando i cristalli liquidi in un polimero e colando il materiale composito in modo da ottenere pellicole. Il brevetto francese 2.139.537 asserisce che "è vantaggioso selezionare una sostanza di cristallo liquido avente

un indice di rifrazione simile a quello del substrato di pellicola e del materiale legante per evitare indesiderabili effetti di diffusione della luce per la pellicola di emulsione. Egli ha osservato che "la maggior parte dei composti organici di questo tipo hanno un indice di rifrazione simile a quello di numerose sostanze tra i polimeri che potrebbero essere impiegati per la pellicola o per il legante (cioè circa 1,5)". Tale tecnologia è stata adottata da Fergason, che ha introdotto la denominazione di cristallo liquido a fasi allineate curvilinearmente nematico ("NCAP") (si veda il brevetto statunitense No. 4.789.858 a nome Fergason, et al.).

Un altro procedimento per realizzare materiali compositi di cristalli liquidi in polimeri è chiamato il procedimento dei cristalli liquidi dispersi in polimeri (PDLC). Esso comporta una pluralità di processi di separazione di fasi per realizzare gocce di cristallo liquido uniformi in un legante polimerico. Questi procedimenti di separazione delle fasi includono:

[1] Polymerization-Induced Phase Separation (separazione delle fasi indotta dalla polimerizzazione (PIPS)). Nella separazione delle fasi indotta dalla polimerizzazione, microgoccioline di cristallo liquido si formano spontaneamente in una matrice polimerica in seguito alla separazione delle fasi di cristallo liquido e di matrice. La separazione delle fasi è indotta facendo sì che il materiale di matrice non indurito o non polimerizzato abbia a polimerizzare. La separazione delle fasi

mediante polimerizzazione è utile quando materiali prepolimerici sono miscibili con composti di cristalli liquidi di basso peso molecolare. E' preparata una soluzione omogenea miscelando il prepolymero con il cristallo liquido. Polimerizzazione è ottenuta tramite una reazione di condensazione, come con le resine epossidiche, attraverso polimerizzazione a radicali liberi, come con un monomero vinilico catalizzato con un iniziatore di radicali liberi come benzoilperossido, o tramite una polimerizzazione foto-iniziata. La solubilità del cristallo liquido diminuisce nei polimeri in crescita finché la fase di cristallo liquido non si separa, formando goccioline o gocce. Le goccioline si isolano l'una dall'altra e formano una fase discontinua entro la fase polimerica. La fase polimerica è una fase continua. Le goccioline crescono sino a che la gelificazione del polimero non si blocca nella morfologia delle gocce. Secondo Doane et. al, "Polymer Dispersed Liquid Crystals for Display Application", Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988, Vol. 165, pp. 511-532, la dimensione e la morfologia delle gocce sono determinate durante il tempo tra la nucleazione delle gocce e la gelificazione del polimero. Le dimensioni sono controllate mediante la velocità di polimerizzazione, le concentrazioni relative dei materiali, i tipi di cristallo liquido e polimeri impiegati, e da parametri fisici come la viscosità, la velocità di diffusione e la solubilità del cristallo liquido nel polimero. La velocità di polimerizzazione è controllata dalla temperatura

di indurimento o polimerizzazione per polimeri termicamente induriti o polimerizzati o mediante l'intensità della luce per la polimerizzazione fotochimica. Durante la separazione delle fasi, una porzione del cristallo liquido è ritenuta nella fase polimerica continua e agisce come un plastificante del polimero.

[2] Phase Separation By Thermal Processes (Separazione delle fasi mediante processi termici) (TIPS). Questo procedimento è utile per materiali termoplastici che fondono al di sotto della loro temperatura di decomposizione. Una miscela binaria di polimero e cristallo liquido forma una soluzione a temperatura elevata. Raffreddamento della soluzione provoca separazione delle fasi. Le dimensioni delle gocce del materiale occluso sono governate dalla velocità di raffreddamento e dipendono da una pluralità di parametri del materiale, che includono la viscosità, potenziali chimici, ecc. Come con il processo precedente, le gocce di cristallo liquido formano una fase discontinua e il polimero, il materiale termoplastico, forma una fase continua. Inoltre, parte del cristallo liquido si scioglie nel polimero e agisce da plastificante.

[3] Phase Separation By Solvent Evaporation (separazione delle fasi mediante evaporazione del solvente) (SIPS). Questo procedimento è utile con materiali termoplastici che fondono al di sopra della temperatura di decomposizione del materiale termoplastico o del cristallo liquido, o quando sono impiegate tecniche di rivestimento a solventi. Il cristallo liquido ed il

polimero sono sciolti in un solvente comune formando una soluzione. Il solvente è quindi rimosso mediante evaporazione, determinando separazione delle fasi e solidificazione del polimero. In questo caso, come con gli altri, le gocce o goccioline di cristallo liquido formano una fase discontinua ed il polimero forma una fase continua.

Tecniche di separazione delle fasi sono descritte da Taylor, brevetto statunitense No. 3.935.337, che descrive la preparazione di una struttura contenente cristallo liquido mediante inclusione di una sostanza di cristallo liquido in una matrice polimerica così da formare una struttura a strato sottile di spessore controllato. Taylor asserisce che la sostanza di cristallo liquido può essere inclusa nella matrice polimerica miscelando cristalli liquidi con un monomero o prepolimero polimerizzabile seguito da polimerizzazione, impiegando un polimero (o monomero polimerizzabile) in qualità di mezzo o medium (solvente) in cui viene attuata sintesi dei cristalli liquidi. In quest'ultima, è previsto che il mezzo monomerico, se è un solvente, abbia, naturalmente, a disciogliere il cristallo liquido. Le soluzioni di Taylor includono sciogliere o disperdere il materiale formante cristallo liquido in una soluzione polimerica o in polimero fuso, quindi produrre il polimero mediante una tecnica adatta (colata di soluzione, stampaggio, estrusione, ecc). Dopo l'evaporazione del solvente e/o il raffreddamento del polimero fuso, il polimero agisce come un materiale legante e come matrice protettiva per i

cristalli liquidi.

Taylor include un procedimento per l'inclusione di cristalli liquidi in matrici polimeriche che comporta la preparazione di una miscela di cristallo liquido e di monomero o prepolimero polimerizzabile, seguita dalla polimerizzazione. Questa tecnica consente "annegamento" di cristalli liquidi in matrici di plastiche termoindurenti, tra cui resine fenol-formaldeidiche; resine ureiche-formaldeidiche; resine melamminiche-formaldeidiche; resine epossidiche, poliuretani, poliesteri insaturi; resine acriliche termoindurenti.

Affinazioni di questa tecnologia sono illustrate nei brevetti statunitensi N. 4.671.618; 4.673.255; 4.685.771; 4.688.900; 4.890.902; 4.994.204; 5.004.323; 5.087.387; 5.093.471 e 5.093.735.

La funzione primaria di queste tecnologie è quella di creare un sistema a matrice in cui i cristalli liquidi siano dispersi in modo discreto ed uniforme e in cui la matrice non abbia a interferire con la funzione dei cristalli liquidi. In ciascuna delle procedure precedenti, la relazione strutturale delle gocce di cristallo liquido rispetto al polimero è, in aspetti essenziali, la medesima.

Polimeri impiegati nella realizzazione di materiali compositi PDLC costituiscono due categorie, cioè polimeri termoindurenti e polimeri termoplastici. I polimeri usati nella presente invenzione sono principalmente i polimeri

termoindurenti. I polimeri termoindurenti subiscono una reazione di indurimento in cui essi sono trasformati da una composizione a peso molecolare più basso con calore, con o senza catalizzatore, agenti induritori, modicatori e simili, in una resina termoindurita, polimerizzata o indurita, di peso molecolare più alto. Il termoindurimento è l'atto di impiegare calore per trasformare il precursore di peso molecolare più basso nel prodotto indurito. La temperatura richiesta per realizzare ciò dipende dal tempo lasciato alla reazione, dal catalizzatore impiegato, dalle reattività relative dei gruppi funzionali complementari nel precursore, cioè dalle conoscenze generali e comuni degli esperti nel campo delle resine termoindurenti. La resina termoindurente può essere una qualsiasi di quelle note nella tecnica.

Resine di matrice epossidiche termoindurenti, indurenti ad una temperatura da circa 205°F (121°C) a circa 350°F (177°C), o più alta, sono adatte per l'impiego in materiali compositi PDLC, e sono le resine di matrice più comuni, ma matrici di bismaleimmide (BMI), resine fenoliche, poliesteri, PMR-15 poliimmide e resine terminate con acetilene, tipiche di resine termoindurenti di alte prestazioni, sono impiegabili in dispositivi PDLC. Altre resine termoindurenti come resine termoindurenti da resine acriliche, poliuretani, resine termoindurenti a induzione da radicali liberi e simili, sono impiegabili nella preparazione di materiali compositi PDLC. La

tipica resina termoindurente è una resina di stadio A. In taluni casi, può essere desiderabile utilizzare una resina di stadio B ma nel caso tipico ciò è attuato in combinazione con una resina di stadio A. Questa resina di stadio B influenzera la viscosità della formulazione di resina.

Le resine epossidiche sono probabilmente quelle più studiate, e costituiscono un materiale particolarmente preferito nella preparazione di composizioni PDLC. Esse sono convenienti per l'impiego per varie ragioni. E' facile miscelare resine epossidiche aventi indici di rifrazione diversi per produrre un materiale legante con un indice di rifrazione esattamente adattato all'indice di rifrazione straordinario del cristallo liquido.

Vi sono una varietà di resine epossidiche adatte per l'impiego nella preparazione di materiali compositi PDLC. Tutte le resine epossidiche partono con un precursore epossidico che è in grado di subire reazione di omopolimerizzazione che è avviata cataliticamente, o di co-reagire con composizioni funzionali complementari come composti con gruppi di idrogeno attivi o altri gruppi reattivi suscettibili di reagire con resina epossidica in modo da far sì che il peso molecolare della resina epossidica abbia ad aumentare. Le prestazioni della resina epossidica indurita dipendono dal grado di funzionalità della resina e del co-reagente, dal grado di aromaticità della resina, dal peso molecolare della resina epossidica e di qualsiasi co-reagente

prima della reazione e dal livello di indurimento della resina. Il co-reagente può essere un agente di polimerizzazione e/o un agente induritore.

Materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in polimeri termoinduriti convenzionali, includenti resine termoindurite o termoindurenti a base epossidica, presentano alcuni problemi di prestazioni correlati alla matrice polimerica come più deboli proprietà meccaniche, come fragilità e bassa resistenza al calore, bassa resistività elettrica, lenti tempi di indurimento o polimerizzazione e un basso intervallo di stabilità relativamente alle proprietà elettro-ottiche.

Un ulteriore problema associato a convenzionali dispositivi compositi a cristalli liquidi dispersi in polimeri è quello della nebbia o "haze", più accuratamente chiamato "dipendenza angolare della trasmissione della luce". Il fenomeno della nebbia è dovuto al disadattamento percepito tra lo straordinario indice di rifrazione delle microgoccioline di cristallo liquido e l'indice di rifrazione della matrice quando la direzione di osservazione è diversa da quella ortogonale.

Nella tecnica è stato fatto uno sforzo di risolvere il problema della dipendenza angolare e della trasmissione della luce. Tale sforzo ha comportato l'utilizzazione di un polimero a catene laterali cristallino liquido birifrangente nella matrice polimerica invece della matrice isotropa convenzionale (si veda Doane, brevetto statunitense No. 4.944.204). Il traguardo era

quello di produrre, in un dispositivo PDLC, una matrice otticamente anisotropa birifrangente, in cui gli indici di rifrazione ordinario e straordinario fossero adattati per il materiale di matrice polimerico e le microgoccioline di cristallo liquido disperse. La resina o materiale termoindurito/o a cristallo liquido reticolata del brevetto statunitense N. 4.944.204 è basata su una miscela di una resina epossidica commercialmente disponibile e di un agente di indurimento amminico singolo mesogeno. Il materiale termoindurito risultante consiste in un polimero reticolato a catene laterali, e non è un materiale termoindurito a catena principale o tipo pettine. Un problema associato con la soluzione prevista nel brevetto statunitense N. 4.994.204 è correlato alla utilizzazione di un agente di indurimento contenente un'ammina singola. L'impiego di un simile agente di indurimento riduce notevolmente l'estensione di reticolazione, il che a sua volta riduce la temperatura di transizione allo stato vetroso e le prestazioni meccaniche della resina, con la conseguenza che la solubilità delle microgoccioline di cristallo liquido nella matrice dopo l'indurimento risulta aumentata. Ciò è un inconveniente significativo a causa dell'importanza critica di effettuare e mantenere una completa separazione delle fasi in materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in polimeri.

Sarebbe perciò desiderabile fornire un componente alla matrice polimerica che sia suscettibile di migliorare le

proprietà di prestazioni meccaniche ed elettro-ottiche del materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero. Il componente desiderato sarebbe compatibile con la matrice polimerica, migliorerebbe le proprietà meccaniche ed elettro-ottiche del materiale composito e ridurrebbe, in almeno alcune forme di realizzazione, la dipendenza angolare della trasmissione della luce, senza compromettere il grado di separazione delle fasi tra il polimero e le fasi discontinue di cristallo liquido del materiale composito.

Resine epossidiche termoinduribili cristalline liquide (LCER) sono ben note nel campo, ma in precedenza non sono mai state preparate mediante reazione con un agente di indurimento chiralico e nemmeno applicate alla tecnologia dei materiali compositi a cristalli liquidi dispersi in polimero come componenti di catena principale del materiale termoindurito nella matrice a fase continua polimerica. E' noto che le LCER presentano proprietà termiche e meccaniche migliorate, è stato mostrato che esse sono in grado di migliorare la resistenza a trazione e la resistenza/modulo di flessione rispetto alla convenzionale resina epossidica. Si veda il brevetto statunitense No. 4.962.163 a nome Hefner, Jr. et. al.

Le LCER possono essere ottenute mediante incappucciamento terminale di molecole mesogene e/o a barrette rigide con gruppi epossidici reattivi in presenza di un agente di indurimento adatto, tipicamente una diammina. E' noto che una disposizione

molecolare mesogena è mantenuta attraverso la reazione di reticolazione quando la reazione viene attuata nell'intervallo di stabilità termica della fase cristallina liquida. Si veda Carfagna et. al., Liq. Cryst., 13(4), pp. 571-584 (1993). E' inoltre noto che la selezione sia del componente terminato con glicidile che dell'agente di indurimento è importante per ottenere un materiale termoindurito ordinato, e che non è essenziale che il monomero epossidico e l'agente di indurimento formino di per sè stessi una fase nematica.

A causa dei problemi menzionati precedentemente, sarebbe perciò desiderabile fornire cristalli liquidi dispersi in polimeri utilizzanti una resina termoindurente anisotropa chiralica. Nella presente invenzione, i richiedenti hanno trovato un modo per ridurre la dipendenza angolare della trasmissione della luce. Nel raggiungere i risultati della presente invenzione, sarebbe desiderabile non compromettere il grado di separazione delle fasi tra le fasi polimerica continua e di cristallo liquido discontinua del materiale composito. La tecnica nota non insegna nulla relativamente all'impiego di resine termoindurenti anisotrope chiraliche nella produzione di PDLC e LCDP.

SCOPI DELL'INVENZIONE

Uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero avente come componente compatibile della matrice polimerica di

esso una resina termoindurente anisotropa chiralica.

Uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero avente come componente compatibile della matrice polimerica di esso una resina epossidica a catena principale cristallina liquida preparata facendo reagire un monomero di resina epossidica cristallina liquida con un acido policarbossilico chiralico.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire una resina epossidica a catena principale cristallina liquida indurita con un acido policarbossilico chiralico nella fase polimerica continua di un materiale composito a cristallo liquido disperso in polimero in quantità sufficiente a migliorare le proprietà elettro-ottiche e meccaniche del materiale composito.

Ancora un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire una resina epossidica a catena principale cristallina liquida indurita con un agente di reticolazione chiralico nella fase polimerica continua di un materiale composito a cristallo liquido disperso in polimero in quantità sufficiente a migliorare le proprietà elettro-ottiche e meccaniche del materiale composito e a creare una fase polimerica continua che sia anisotropa rispetto alla trasmissione della luce.

Un ulteriore scopo dell'invenzione è quello di fornire un procedimento per preparare un materiale composito a cristallo liquido disperso in polimero avente come componente compatibile

della matrice polimerica di esso una resina epossidica a catena principale cristallina liquida che è indurita con un acido policarbossilico chiralico.

Ancora un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un dispositivo elettro-ottico contenente un materiale composito a cristallo liquido disperso in polimero avente come componente compatibile della matrice polimerica di esso una resina termoindurente anisotropa chiralica preparata facendo reagire una resina epossidica cristallina liquida con un acido policarbossilico chiralico.

Ancora un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire resine anisotrope chiraliche comprendenti il prodotto di reazione di una resina epossidica cristallina liquida e di un agente di indurimento chiralico bifunzionale.

Inoltre, un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire agenti di indurimento di acido policarbossilico chiralico nuovi adatti per la reticolazione di resine epossidiche cristalline liquide.

In aggiunta, un ulteriore scopo dell'invenzione è quello di fornire cristalli liquidi stabilizzati con polimero (PSLC) disperdendo una rete polimerica termoindurente anisotropa chiralica in una matrice di cristallo liquido colesterico continua.

Ancora un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire una tecnologia a pellicola di cristallo liquido a modo

duale che sia costituita da dispersioni di una rete polimerica termoindurente anisotropa chiralica in una matrice di cristallo liquido colesterico continua.

Questi e altri scopi e vantaggi della presente invenzione risulteranno più evidenti col procedere della seguente descrizione.

Per raggiungere i precedenti e correlati fini, l'invenzione, quindi, comprende le caratteristiche che saranno in seguito completamente descritte nella descrizione e saranno evidenziate nelle rivendicazioni, la descrizione seguente ed i disegni acclusi illustrando dettagliatamente alcune forme di realizzazione rappresentative dell'invenzione, le quali, tuttavia, sono solamente indicative dei vari modi con cui i principi dell'invenzione possono essere impiegati.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione riguarda una resina termoindurente anisotropa chiralica costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un agente di indurimento chiralico.

La presente invenzione riguarda pure materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in polimeri contenenti una fase polimerica continua ed una fase di cristallo liquido discontinua, caratterizzata dal fatto che la fase polimerica continua contiene una resina termoindurente anisotropa chiralica costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino

liquido e di un agente di indurimento chiralico come un componente compatibile di tale fase.

I materiali compositi della presente invenzione possono contenere da 1 a 99% in peso, riferito al peso totale del materiale composito, di una fase polimerica continua che comprende una resina termoindurente anisotropa chiralica che è il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un acido policarbossilico chiralico. La fase cristallina liquida discontinua è costituita tipicamente da 99 a 1% in peso riferito al peso totale del materiale composito.

La presente invenzione riguarda pure una resina termoindurente anisotropa chiralica costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico.

La presente invenzione riguarda pure un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero contenente una fase polimerica continua e una fase di cristallo liquido o cristallina liquida discontinua, caratterizzato dal fatto che la fase polimerica continua contiene una resina termoindurente anisotropa chiralica costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico in qualità di un componente compatibile di tale fase.

L'invenzione riguarda inoltre un procedimento per preparare un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero.

Il procedimento comporta le fasi di preparare una miscela contenente (a) un prepolimero di resina epossidica cristallina liquida contenente una frazione tipo barretta rigida, (b) un materiale di cristallo liquido di basso peso molecolare, e (c) un agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico in cui (a), (b) e (c) sono miscibili. Il procedimento comporta inoltre la fase di indurre la miscela per formare una fase polimerica continua e una fase di cristallo liquido discontinua in cui il prepolimero epossidico cristallino liquido contenente la frazione a barretta rigida è un componente a catena principale della fase polimerica continua.

La presente invenzione riguarda pure un materiale composito di cristallo liquido stabilizzato con polimero privo di nebbia comprendente da 70 a 95% in peso di una fase continua di cristallo liquido e da 5 a 30% di una fase polimerica discontinua termoindurente anisotropa chiralica. Il materiale composito può essere sotto forma di una pellicola.

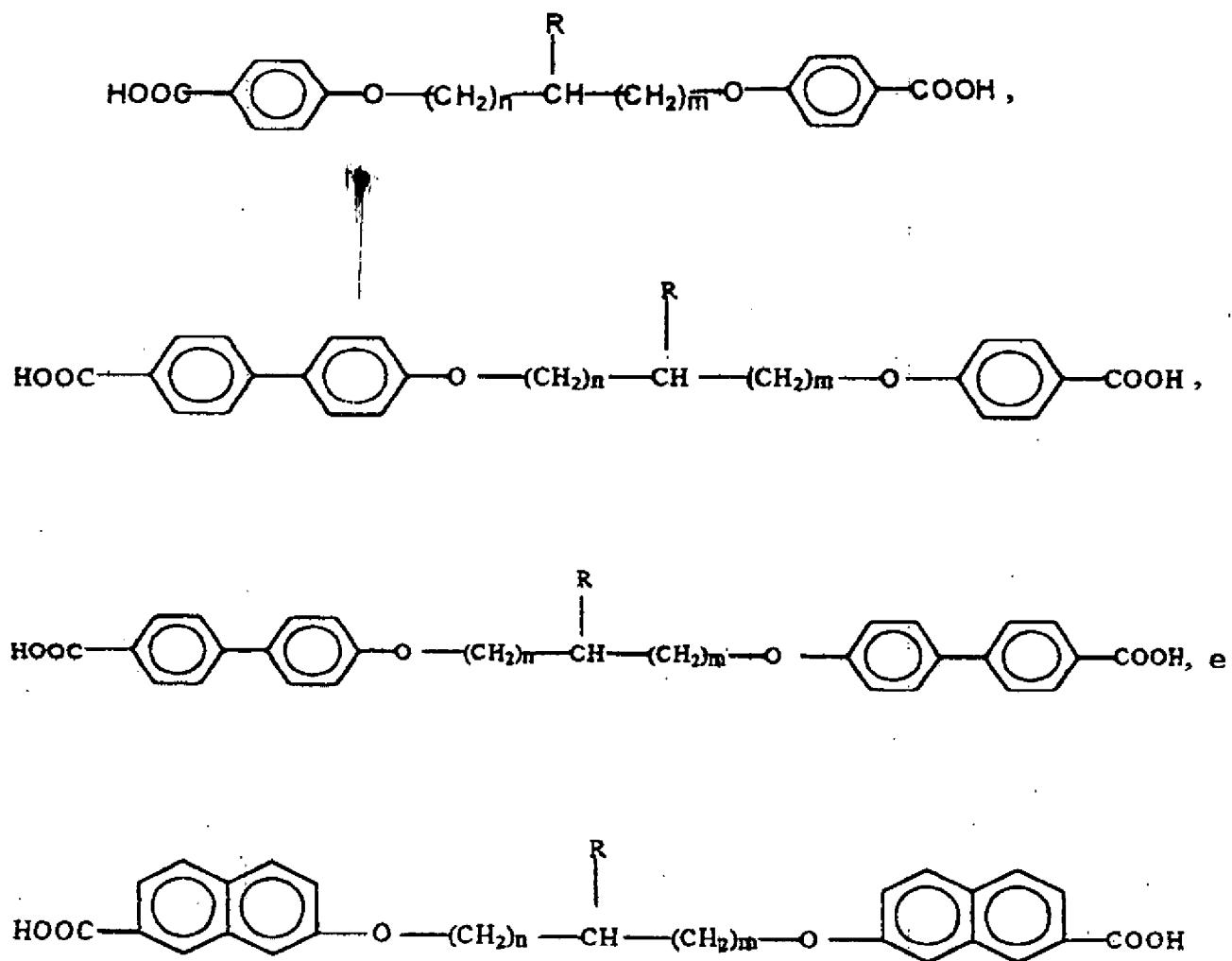
BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

La figura 1 illustra la morfologia dei campioni preparati secondo la procedura dell'Esempio 2.

La figura 2 rappresenta le proprietà elettro-ottiche dei campioni preparati secondo la procedura dell'Esempio 2.

La figura 3 illustra il coefficiente di trasmissione e trasmittanza angolare dei campioni dell'Esempio 2.

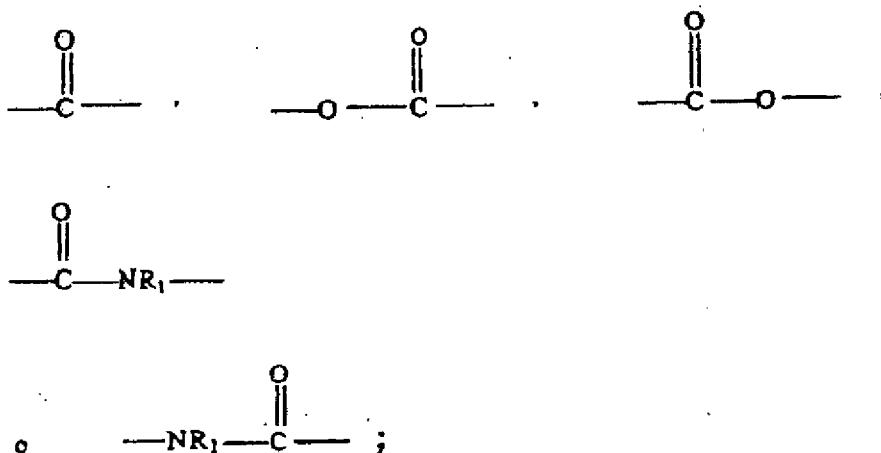
DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELLE FORME DI REALIZZAZIONE PREFERITE



in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n non possano essere identici.

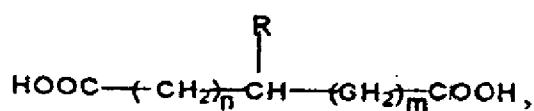
Gli agenti di indurimento policarbossilici chiralici preferiti corrispondono alla formula

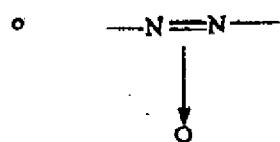
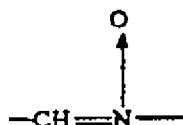
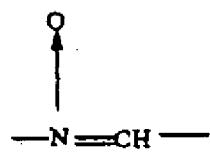
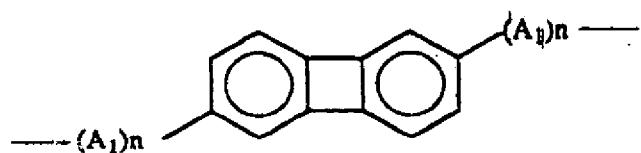
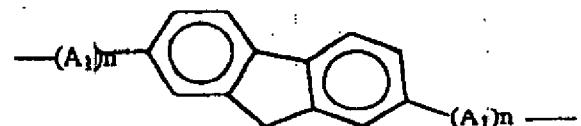
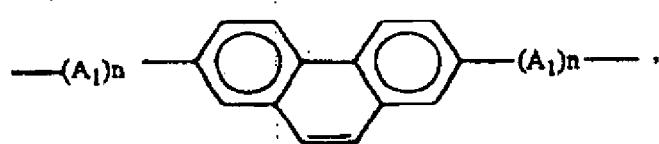
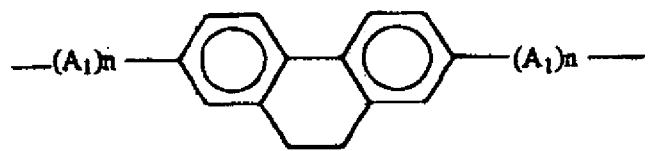
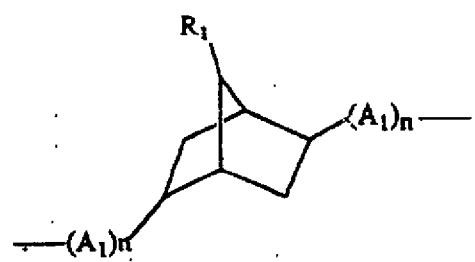
in cui ciascun A_1 è indipendentemente un gruppo

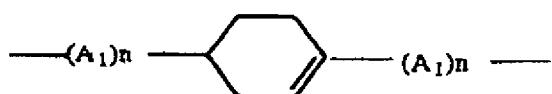
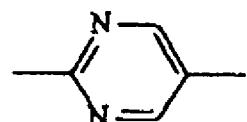
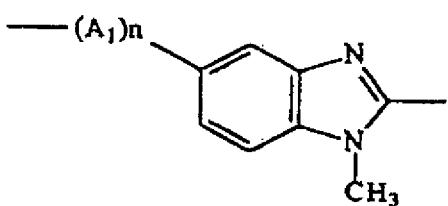
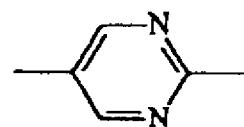
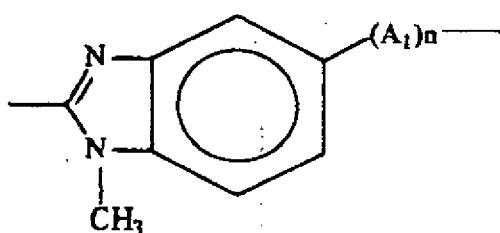
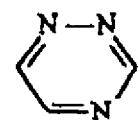
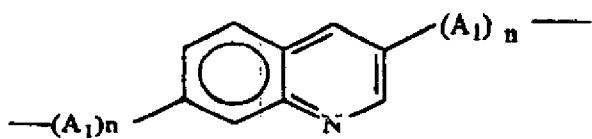


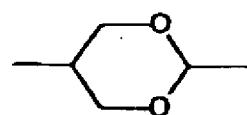
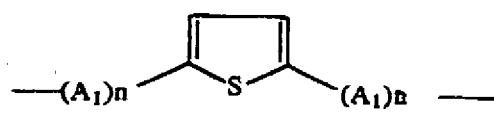
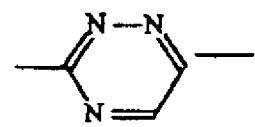
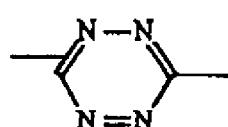
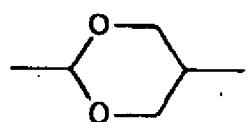
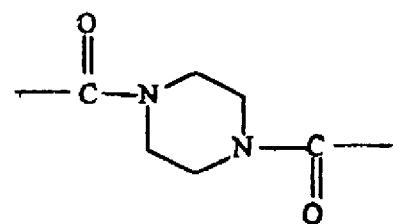
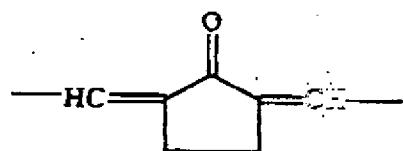
ciascun R_1 è indipendentemente idrogeno o un gruppo idrocabilico avente 1-3 atomi di carbonio e gli anelli aromatici contengono pure uno o più eteroatomi scelti dal gruppo costituito da N, O, S.

L'agente di indurimento chiralico polifunzionale è tipicamente scelto dal gruppo costituito da poliammine chiraliche e acidi policarbossilici chiralici. Gli agenti di indurimento chiralici preferiti sono acidi policarbossilici corrispondenti alle formule:

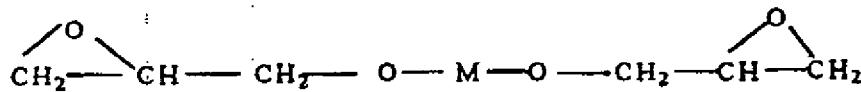








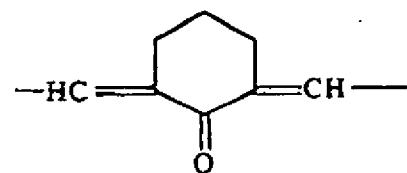
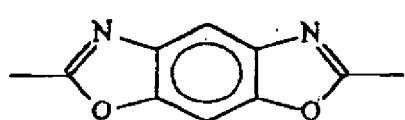
Altri prepolimeri epossidici cristallini liquidi che possono essere impiegati nell'attuazione pratica della presente invenzione includono prepolimeri aventi la formula



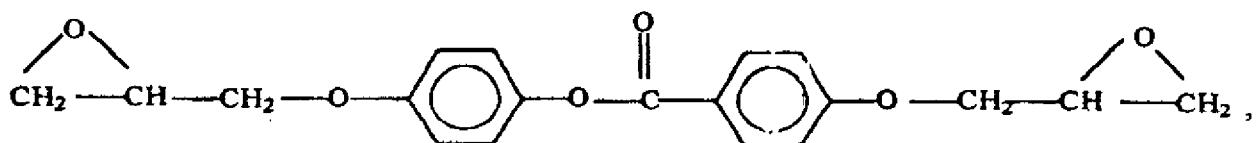
in cui M è un gruppo contenente due o più anelli aromatici ponticellati da un gruppo di legame centrale rigido e detto gruppo di legame centrale è scelto dal gruppo costituito da un legame diretto o da

$-\text{CR}_1=\text{CR}_1-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$,

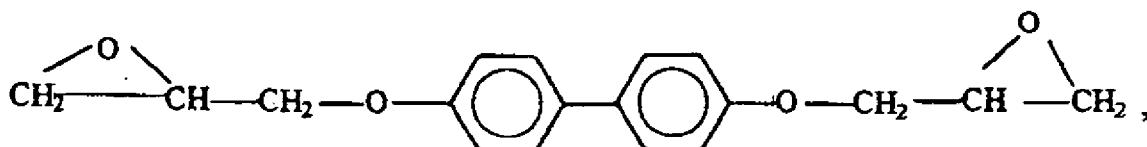
$\text{CR}_1=\text{N}$, $-\text{CR}_1=\text{N}-\text{N}=\text{CR}_1-$, $-\text{CR}_1=\text{CR}_1-\text{CO}-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}_1-\text{CO}-$, $-\text{N}=\text{CR}_1-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{NR}_1$, $-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{CR}_1-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{N}=\text{CR}_1$, $\text{CR}_1=\text{N}-\text{O}-\text{OC}-$, $-\text{CO}-\text{NR}_1-\text{NR}_1-\text{OC}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{OC}-$, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-$, $\text{CHR}_1-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CHR}_1$, $-\text{CHR}_1-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CO}-\text{CHR}_1-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{S}-\text{OC}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{CR}_1=\text{CR}_1-\text{CR}_1=\text{CR}_1-$;



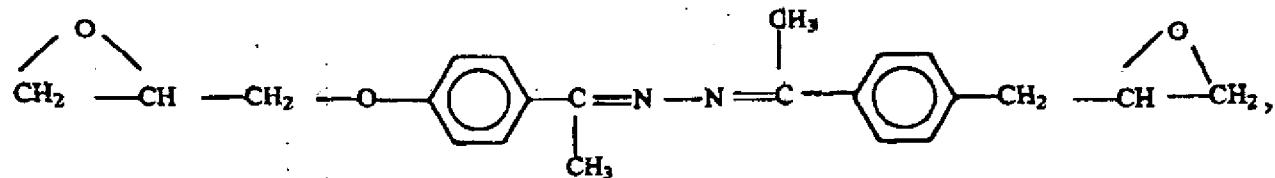
L'invenzione prevede resine termoindurenti anisotrope chirali che sono il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un materiale polifunzionale chiralico come una diammina chiralica o acido policarbossilico chiralico. Le nuove resine termoindurenti anisotrope chirali sono preparate mediante reazione a temperatura elevata e sotto agitazione continua di un prepolimero epossidico cristallino liquido con l'agente di indurimento chiralico polifunzionale. Piccole quantità di un monomero monoepossidico addizionale come glicidilmetacrilato o acrilato possono essere aggiunte durante la preparazione delle resine termoindurenti anisotrope chirali. Il prepolimero epossidico cristallino liquido deve avere un equivalente epossidico nell'intervallo di 100-200 e le temperature preferite per la sua preparazione sono nell'intervallo da 90 a 180°C. Il prepolimero epossidico cristallino liquido preferito è tipicamente scelto dal gruppo costituito da



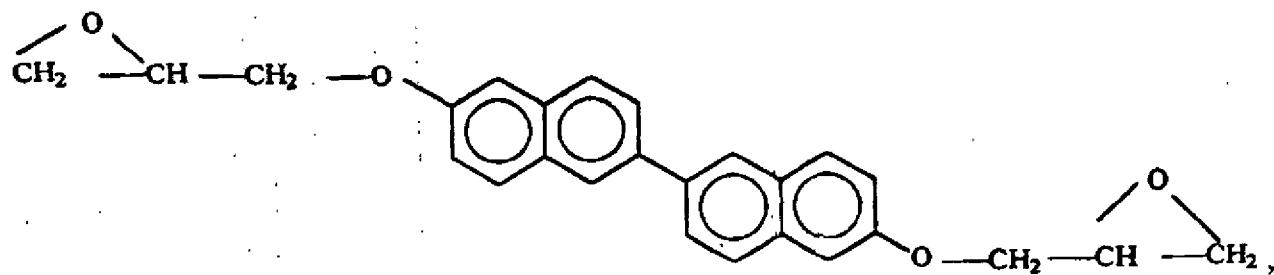
p-(2,3 epoxipropyl) fenoxi idrossi benzossi (DIFHB)



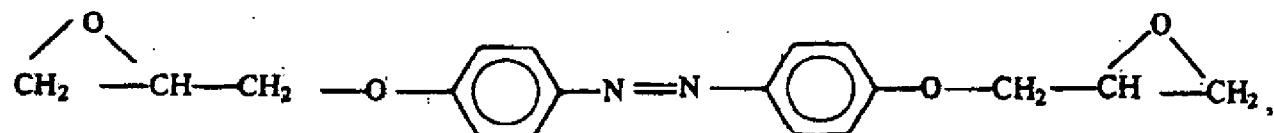
p-(2,3 epoxipropyl) ossibifenil (DIF)



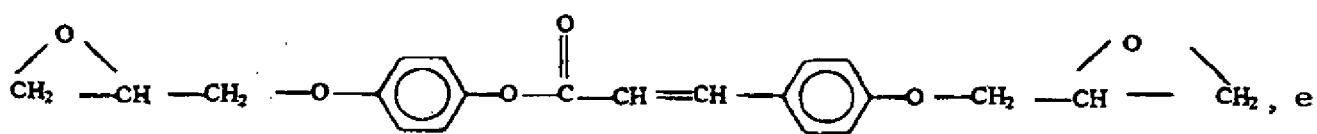
p-(2,3-epoxi propyl) acetofenone azina (EF3)



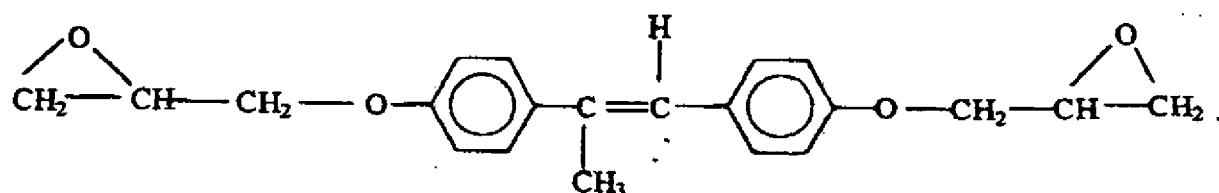
p-(2,3-epoxi propyl) binaftalene (BIN)



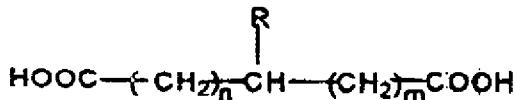
p-(2,3-epoxi propyl) base di schiff (N)



p-(2,3-epoxi propyl) calcone (CHALC)



p-(2,3-epoxi propyl) alfametil stilbestrolo (DOMS)



in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenil sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile ed ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n possano non essere identici. Tipici agenti di indurimento chiralici corrispondenti alla formula precedente includono acido 3-metil adipico, acido 2-metil adipico, acido 3-etil adipico, acidi 2-etil adipici, acido 2-metil succinico, e acido 2-metil pentandicarbossilico.

L'invenzione prevede inoltre materiali composti di una fase di cristallo liquido discontinua in una fase di matrice polimerica continua, in cui la fase di matrice polimerica continua di essa contiene come componente compatibile di tale fase una resina epossidica di catena principale cristallina liquida termoinduribile anisotropa chiralica (LCER). L'invenzione prevede inoltre che la LCER possa costituire tra 0 e 100% della resina epossidica termoinduribile anisotropa chiralica nella fase polimerica continua. Quando la LCER non costituisce il 100% della fase discontinua polimerica, possono essere utilizzate altre resine epossidiche non mesogene compatibili.

I materiali composti della presente invenzione possono contenere da 1 a 99% in peso riferito al peso totale del materiale composto di una fase polimerica continua che comprende

una resina termoindurente anisotropa chiralica che è il prodotto di reazione di un prepolidero epossidico cristallino liquido e di un acido policarbossilico chiralico. La fase discontinua cristallina liquida costituisce tipicamente tra 99 e 1% in peso riferito al peso totale del materiale composito.

Nell'attuazione pratica dell'invenzione, la fase continua di matrice polimerica termoindurente o termoindurita chiralica è anisotropa (indici di rifrazione diversi per direzioni della luce incidente diverse) rispetto alla trasmissione della luce. La matrice del materiale composito diviene anisotropa in seguito alla comparsa di una mesofase (fase cristallina liquida) nel materiale termoindurente o termoindurito. La comparsa di una mesofase dipende dalla LCER impiegata nel materiale composito, dalla concentrazione della LCER rispetto alla resina totale nel materiale composito, dall'agente di indurimento chiralico usato, e dalla temperatura di indurimento. Il caso di una matrice, ed i parametri che influenzano il fatto se appaia una mesofase, sono tutti illustrati negli esempi seguenti. Come è mostrato negli esempi seguenti, le proprietà elettro-ottiche e meccaniche dei materiali compositi dell'invenzione sono migliorate dalla presenza della LCER nel caso di una matrice anisotropa. Sono pure ottenuti miglioramenti in materiali compositi contenenti una matrice anisotropa.

I materiali compositi della presente invenzione possono essere preparati conformemente a procedimenti standard noti nel

campo per realizzare materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in polimeri.

Il procedimento di preparazione preferito è quello della separazione delle fasi indotta dalla polimerizzazione (PIPS).

Secondo il procedimento PIPS, i componenti della miscela, cioè la resina epossidica, l'agente di indurimento e il materiale di cristallo liquido, sono miscelati completamente. La miscelazione completa è importante per ottenere risultati uniformi. La miscela è quindi degassificata, ad esempio mediante centrifugazione. Ciò richiede solitamente vari minuti.

In un'altra forma di realizzazione preferita della presente invenzione, la richiedente ha scoperto una tecnologia di pellicola di cristallo liquido a modo duale e priva di nebbia che è costituita da dispersioni di una rete polimerica termoindurente anisotropa chiralica in una matrice di cristallo liquido colesterico o nematico continua. Un materiale composito particolarmente preferito è un materiale di cristallo liquido stabilizzato con polimero privo di nebbia comprendente da 70 a 95% in peso di una fase continua di cristallo liquido e da 5 a 30% di una fase discontinua polimerica termoindurente anisotropa chiralica. I polimeri termoindurenti anisotropi chiralici preferiti sono quelli ottenuti facendo reagire un prepolimero epossidico cristallino liquido con un agente di indurimento policarbossilico chiralico.

L'invenzione riguarda inoltre un procedimento per preparare

un materiale composito di cristallo liquido stabilizzato da o in polimero. Il procedimento comporta la fase di preparare una miscela contenente (a) un prepolimero di resina epossidica cristallina liquida, (b) un materiale di cristallo liquido di basso peso molecolare e (c) un agente di indurimento chiralico, in cui (a), (b) e (c) sono miscibili. Il procedimento comprende inoltre la fase di fare indurire la miscela per formare una fase continua di cristallo liquido ed una fase discontinua polimerica anisotropa chiralica.

Mediante il procedimento precedente, un nuovo tipo di pellicole elettro-ottiche sono state preparate disperdendo alcune resine epossidiche di cristallo liquido (LCER) a bassa concentrazione in un cristallo liquido colesterico. Queste pellicole possono operare come un elemento otturatore a modo inverso che è trasparente nello stato di campo OFF e opaco nello stato di campo ON, e come un elemento otturatore di modo normale, che è opaco nello stato di campo OFF (a basse tensioni in questo caso) e trasparente nello stato di campo ON. Lo stato trasparente è privo di nebbia per tutte le direzioni della luce incidente. Le pellicole presentano pure un effetto di memoria, rimanendo invariate nello stato trasparente o nello stato opaco in dipendenza dal modo con cui il campo è commutato allo stato OFF. L'effetto di memoria in questo tipo di pellicole è più pronunciato rispetto ai dispositivi a cristallo liquido (LCD) che manifestano proprietà bistabili.

I composti e materiali PSLC della presente invenzione superano le limitazioni della tecnica nota e manifestano pure proprietà bistabili che li rendono utili come una matrice attiva in applicazioni di visualizzazione di informazioni. La concentrazione del polimero è bassa (5-30%) ma è sufficiente a realizzare pellicole omogenee che non sono suscettibili di sollecitazioni meccaniche come dispositivi a cristallo liquido.

L'innovazione dei richiedenti consente di ottenere un buon sistema operativo che funziona senza alcun trattamento superficiale o nel modo normale o nel modo inverso in dipendenza dalla tensione applicata al sistema.

La concentrazione di polimero nel composto o materiale composito PSLC dell'invenzione è entro l'intervallo di 5-30% in peso. Benchè la richiedente non intenda essere vincolata da teorie relativamente ai meccanismi dell'invenzione, la richiedente ritiene che nella presente invenzione sia ottenuta una morfologia inversa, così da portare a dispersioni di una fase discontinua polimerica in una fase di cristallo liquido continua.

I materiali di cristalli liquidi che possono essere impiegati nell'attuare la presente invenzione includono cristalli liquidi smectici, nematici, colesterici, ferroelettrici, come pure mesogeni organometallici.

Classi organiche tipiche di materiali formanti cristalli liquidi contemplate comprendono composti organici sia aromatici che alifatici, come benzildeneaniline, generalmente preparate

dalla reazione di benzaldeide para-sostituita e anilina para-sostituita, N-(p-alcossibenzilidene)-p-amminostireni preparati dalla reazione dell'aldeide appropriata con p-amminostirene; derivati di beta sitosterolo; amilestere attivo di ciano benzilidene ammino-cinnamato; composti contenenti p-fenilene come p-fenilene p-alcossibenzoati; amminoacetofenoni; amminopropiofeno; fenilendiammine; clorofenilendiammine; terftali, p,p'-disostituite difenilacetileni; p,p'-disostituiti-1,4-difenilbutadieni, p,p'-disostituiti fenilbenzoati; sostituiti fenil alchil carbonati e difenil carbonati; acidi p-n-alchilbenzoici; acidi p-n-alcossibenzoici; e basi di Schiff preparate da p-sostituite benzaldeidi e composti dei tipi seguenti: p-fenilendiammine, 4,4'-diamminobifenili, 4-fenilazoaniline, naftilammime, e naftilendiammine.

Composti di cristalli liquidi specifici includono etil p-4- etossi-benzilidene-amminocinnamato; dietilestere dell'acido p,p'-azossibenzoico; N-(p-metossi-benzilidene)-p-amminostirene; N-(p-butossibenzilidene)-p-amminostirene; p-azossianisolo; p-esilossi-benzalazina, p-azossi-fenetolo; p-anisilidene-p-bifenilammina; p- etossi-benzilidene-p-bifenilammina; p-anisilidene-p-amminofenil acetato; p- etossibenzilidene-p-amminofenil acetato; p-n-esilossi-benzilidene-p-amminofenilacetato; p-n-esolossi-benzilidene-p- amminofenil acetato; acido deca-2,4-dienoico; 4,4'-di-n- etossi-azossibenzeno; 4,4'-di-n-pentossiazossibenzeno; 4,4'-di-n-butos- siazossibenzeno; 4,4'-dietossiazossibenzeno; acido undeca-2,4-

dienoico; acido nona-2,4-dienoico; 4,4'-dimetossistilbene; 2,5-di(p-etossibenzilidene)ciclopantanone; 2,7-di-(benzilideneammino)fluorene; 2-p-metossibenzilideneamminofenantrene; 4-metossi-4"-nitro-p-terfenile; 4-p-metossibenzilideneamminobifenile; 4,4'-di(benzilideneammino)bifenile; acido p-n-esilbenzoico; acido p-n-propossibenzoico; acido trans-p-metossicinnamico; acido 6-metossi-2-naftolico; p-fenilene di-p-anisato; p-fenilene di-p-etossi-benzoato; p-fenilene di-p-n-esilossibenzoato; p-fenilene di-p-n-eptilossibenzoato; p-fenilene di-p-n-ottilossibenzoato; 1,4-biciclo [2.2.2]ottilenedi-p-anisato; 1,4-biciclo[2.2.2]ottilene di-p-n-ottilossi-benzoato; trans-1,4-cicloesilene di-p-n-butossibenzoato; 4,4'-di(p-metossibenzilideneammino)dibenzil; p,p'-diacetossi-stilbene; 1,2-di(p-metossifenil)-acetilene; acido p-(p-acetossi-azo)benzoico; 1,4-di-(p-metossifenil)-butadiene; p-anisal-p-ani-sidina; p,p'-dimetossidibenzal-1,4-naftalendiammina; acido p-n- butilbenzoico; p,p'-di-n-butildifenilpiridazina; p-(p-cianobenzal)anisidina; acido p-(p-metossibenzossi)benzoico, anisal-p-ammina-zobenzene; 1-(4'-anisalammino)-4-fenilazonaftalene; N-(p-metossi-benzilidene)-p-n-butilanilina; N-(p-n-ottilossibenzilidene)-p-n-butilanilina; p-anisilidene-p-fenilazoanilina; N,N'-dibenziliden-benzidina; N,N'-di(p-n-esilossibenzilidene)benzidina; p-bis-(epitilossibenzoilossi)benzene; acido p-n-propossibenzoico; acido p-n-butossibenzoico; acido p-n-amilossibenzoico; acido p-n-esilossibenzoico; acido p-n-eptilossibenzoico; acido p-n-ottilos-sibenzoico; butil-p-(p-etossi-fenossicarbonil)fenil-

carbonato; p-(p-etossi-fenilazo)-fenileptanoato; 4-[(p-esilossi-carbonilossi-benzilidene)ammino]-1-pentilossibenzene; N-p-(pentilossicarboni-losi)benzilidene]-p-anisidina; p-[(p-butos-sifenil)azo]fenilbutil carbonato; p-(p-etossifenilazo)fenil esa-noato; p-(p-etossi-fenilazo)fenil valerato; p-[(p-etossibenzi-lidene)ammino]benzonitrile; p-[(p-metossibenzilidene)ammono]ben-zonitrile; etil p-[(p-metossibenzilidene)ammino]cinnammato; p-(p-etossifenilazo)-fenil crotonato; p-[(p-metossibenzilidene)ammino]-fenil-p-toluato; p-[(p-etossibenzilidene)ammino]-fenil-benzoato; p-[(p-etossi-benzilidene)ammino]fenilbenzoato; N,N'-di(p-metossibenzilidene)- α , α '-biptoluidina; p-anisalazina; acido 4-acetossi-3-metossicinnamico; acido p-acetossicinnamico; 4'-[(p-pentilossicarbonilossibenzilidene)ammino-valerofenone dietil p,p'-azossidicinnamato; 4-butossibenzilidene-4'-amminoacetofeno-ne; 4-decilossibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 4-dodecilos-sibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 4-eptilossibenzilidene-4'-am-minoacetofenone; 4-esilossibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 4-metossibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 44-nonilossibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 4-ottilossibenzilidene-4'-amminoacetofenone; 4-pentilossibenzilidene-4'-ammino-acetofenone; 4-propossibenzili-dene-4'-amminoacetofenone; 4-butossibenzilidene-4'-amminopropio-fenone; 4-eptilossibenzilidene-4'-amminopropiofenone; 4-esilossi-benzilidene-4'-amminopropiofenone; 4-metossibenzilidene-4'-ammi-nopropiofenone; 4-nonilossi-benzilidene-4'-amminopropiofenone; 4-ottilossibenzilidene-4'-amminopropiofenone; 4-pentilossiben-

zidene-4'-amminopropiofenone; 4-propoxibenzilidene-4'-amminopropiofenone; bis-(4-bromobenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-clorobenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-decilossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-dodecilossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-esi-losibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-metossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-nonilossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-ottilossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-pentilossibenzilidene)-2-cloro-1,4-fenilendiammina; bis-(4-bromobenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-clorobenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-decilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-dodecilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-fluorobenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-eptilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-esilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-nonilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-nesilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-nonilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-ottilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; bis-(4-n-pentilossibenzilidene)-1,4-fenilendiammina; tereftal-bis-(p-bromoanilina); tereftal-bis-(p-cloroanilina); tereftal-bis-(p-fluoroanilina); tereftal-bis-(p-iodoanilina), e simili.

Materiali cristallini liquidi nematici adatti per l'impiego con i cristalli liquidi organometallici includono: p-azossianisolo, p-azossifenetolo, acido p-butossibenzoico; acido p-metossi-

cinnamico; butil-p-anisilidene-p-amminocinnamato; anisilidene p-ammino-fenilacetato, acido p-etossi-benzalammino-a-metil-cinamico, 1,4-bis(p-etossibenzilidene) cicloesanone, 4,4'-diesilosibenzene, 4,4'-dietilossibenzene), anisal-p-ammino-azo-benzene, anisaldazina, a-benzene-azo-(anisal-a'-naftilammina), n,n'-nonosibenzetoluidina; aniline del gruppo generico di (p-n-alcossibenzilidene-p-n-alchilaniline); come p-metossibenzilidene p'-n-butilanilina, p-n-butossibenzilidene-p'-amminofenilacetato, p-n-octossibenzilidene-p'-amminofenilacetato, p-n-benzilidenepropionato-p'-amminofenilmetossido, p-n-anisilidene-p'-amminofenilbutirrato, p-n-butossibenzilidene-p'-amminofenilpentanoato, e miscele di questi. Composti ciano-organici coniugati che sono utili sono 7,7,8,8'-tetracianochinodimetano (TCNQ), (2,4,7-trinitro-9-fluorenilidene)-malono-nitrile (TFM), p-[N-(p'-metossibenzilidene)ammino]-n-butil-benzene (MBBA), p-[N-(p-etossibenzilidene)ammino]ammino]-butilbenzene (EBBA), p-[N-(p'-metossibenzilidene)ammino]fenilbutirrato, n-butil-p-(p'-etossifenossicarbonil)fenilcarbonanato, p-metossi-p'-n-butilazossi-benzene, p-etossi-p'-n'-butilazobenzene, p-[N-(p'-metossibenzilidene)-ammino]benzonitrile (BBCA), p-[N-(p'-metossibenzilidene)ammino]benzonitrile (BBCA), p-[N-(p'-esilbenzilidene)ammino]benzonitrile (HBCA), pentilfenilmetossibenzooato, pentilfenilpentilossi benzoato, cianofenilpentilbenzoato, cianofeniletillossi benzoato, cianofenilotti-lossi benzoato, cianofenilmetossi benzoato, e simili.

Cristalli liquidi nematici desiderabili comprendono

frequentemente cianobifenili, e possono essere miscelati con cianoterfenili e con vari esteri. Questi sono miscele di cristalli liquidi di tipo nematico commercialmente disponibili come la miscela di cristalli liquidi (E7" (Licrilite^R BL001 della E. Merck, Darmstadt, Germania, o sue società sussidiarie come le EM Industries, Hawthorne, N.Y. e Merck Industrial Chemical, Poole, Inghilterra) che è una miscela di (in peso) 51% di 4'-n-pentil-n-cianobifenil (5CB), 21% di 4'-n-eptil-n-cianobifenil (7CB), 16% di 4'-n-ottossi-4-cianobifenil, 12% di 4'-n-pentil-4'-n-pentil-4-cianoterfenil che ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di -10°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropo di 60,5°C. Illustrative di altre simili miscele di cristalli liquidi commerciali sono le seguenti:

E-31 è una miscela di proprietà di cianobifenili e di un bifenilestere non-ciano ottenibile dalla E. Merck, *supra*, ed avente una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo nematico di -9°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropa di 61,5°C. E-44 è una miscela di proprietà di cianobifenili, un cianoterfenile e un estere bifenile non-ciano ottenibile da E. Merck, *supra*, e avente una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di -60°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropa di 100°C. E63 ottenibile da E. Merck, *supra*, è una miscela di cristalli liquidi che è simile

a E7 con aggiunti cicloesani. Essa contiene: quantità significative del componente di cristallo liquido comunemente noto come 5CB, 7CB, quantità minori di 5CT, quantità minori di Benzonitrile, 4-(4-propil-1-cicloes-1-ile), comunemente noto come PCH3, quantità minori di 4-carbonitrile, 4'-(4-pentil-1-cicloes-1-ile)-1,1'-bifenile, comunemente noto come BCH5 e quantità ancora minori di acido [1,1'-bifenil]-4-carbossilico, 4'-eptil-4'-ciano[1,1'-bifenil]-4-il-estere, comunemente noto come DB71. K-12 è un 4-ciano-4'-butilbifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di 48°C. K-18 è 4-ciano-4'-esilbifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di 14,5°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropo di 29°C. KI-21 è 4-ciano-4'-eptilbifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di 30°C. K-24 è 4-ciano-4'-ottilbifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido smectico A di 21,5°C, una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido smectico C a cristallo liquido nematico di 33,5°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido nematico a isotropa di 40,5°C. M-15 è un 4-ciano-4'-pentossibifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di 48°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropo di 68°C. M-18 è un 4-ciano-4'-

esossibifenile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido nematico di 57°C e una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido a isotropo di 75,5°C. M-24 è un 4-ciano-4'-ottossibifeninile e ha una temperatura di transizione di fase da cristallo a cristallo liquido smectico A di 54,5°C, una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido smectico a cristallo liquido nematico di 54,5°C, una temperatura di transizione di fase da cristallo liquido smectico A a cristallo liquido nematico di 67,0°C, e una temperatura di transizione di fase da nematico a isotropo di 80,0°C. Altre miscele di cristalli liquidi Licrilite^R desiderabili includono BL003, BL004, BL009, BL011, BL012, BL032, BL036, BL037, BL045, BL046, ML-1001, ML-1002, come pure TL202, TL203, TL204 e TL205, tutti ottenibili da E. Merck, *supra*.

TOTN404, ottenibile da Hoffman-LaRoche, Basilea, Svizzera, e da Nutley, N.J.(USA) è una miscela di cristalli liquidi simile a E7 ma con aggiunte pirimidine. Essa contiene approssimativamente 30% in peso di 4-carbonitrile, 4'-pentilossi-1,1'-bifenile comunemente noto come 50CB, 14% in peso di 4-carbonitrile, 4'-ottilossi-1,1'-bifenile, comunemente noto come 80CB, 10% in peso di 4-carbonitrile-4"-pentil-1,1'-4',1"-terfenile, comunemente noto come 5CT, 10% in peso di 4-(4-pentil-2-pirimidimil)-benzonitrile, comunemente noto come RO-CP-7035, 20% in peso di 4-(4-eti-1-le-2-pirimidimil)-benzonitrile, comunemente noto come RO-CO-7037, e 15% in peso di 4-[5-(4-butilfenil)-2-pirimiedinil]benzonitrile

comunemente noto come RO-CM-7334.

ROTN-570, ottenibile da Hoffman-LaRoche è una miscela di cristalli liquidi cianobifenilici comprendente 51% in peso di 4-ciano-4'-pentilbifenile, 25% in peso di 4-ciano-4'-eptilbifenile, 16% in peso di 4-ciano-4'-ottilossibifenile, e 8% in peso di 4-ciano-4'-pentil-p-terfenile. Un'altra miscela di cristalli liquidi desiderabile ottenibile dalla Hoffmann-LaRoche è TN0623.

Per preparare, ad esempio, un dispositivo tipo otturatore o "scuro" contenente il composto della presente invenzione, vengono impiegati substrati di vetro conduttori (cioè vetro rivestito con ossido di indio-stagno). Elementi distanziatori di vetro o polistirolo sono impiegati per controllare lo spessore della pellicola. Ad esempio, può essere impiegato un microdistanziatore da 10 µm. I distanziatori sono spruzzati su un substrato prima di versarlo nella formulazione di cristallo liquido dispersa in polimero. Le celle elettro-ottiche sono riempite a gocce con un eccesso della formulazione di cristallo liquido dispersa in polimero che è versata sul substrato di vetro ed è aggiunto un secondo substrato di vetro, e pressando finchè esso non contatta gli elementi distanziatori. Per piccoli otturatori (da 1 pollice quadrato), può essere impiegata pressione manuale per il posizionamento del substrato superiore. Il contatto dei distanziatori di vetro può essere facilmente avvertito. Una pressa sotto vuoto deve essere impiegata per pellicole di cristallo liquido disperso in polimero più grandi. In ciascun

caso, i campioni sono induriti senza applicazione di pressione esterna. L'elemento otturatore o "scuro" di cristallo liquido disperso in polimero è trattato in un forno a convezione o indurito alla temperatura appropriata o mediante UV alla temperatura appropriata. Ad esempio, l'elemento otturatore di cristallo liquido disperso in polimero è posto su una lamiera di alluminio spessa (> 1/4 pollici) coperta con un foglio di alluminio. Nastro adesivo è impiegato per ritenere gli otturatori in posizione durante l'indurimento. Le dimensioni delle gocce dei cristalli liquidi dispersi in polimero dipendono dalla temperatura di indurimento. Generalmente, sono impiegate temperature di indurimento approssimativamente di 60-120°C.

E' importante che i campioni siano lasciati per un periodo di tempo sufficientemente prolungato da ottenere formazione e crescita delle gocce e gelificazione del polimero. E' tipico un tempo di indurimento prima della separazione delle fasi di 30-60 minuti. In generale, i campioni non possono essere sovra-induriti.

I campioni possono addizionalmente essere post-induriti. Il post-indurimento è l'esecuzione di una seconda fase di indurimento in forni in condizioni similari a quelli dell'indurimento originale, ma tipicamente per un periodo di tempo più lungo. Come è illustrato negli esempi seguenti, post-indurimento può migliorare le prestazioni di materiali compositi PDLC rispetto a talune proprietà.

Quando il cristallo liquido disperso in polimero si è indurito, i campioni sono puliti. Materiale in eccesso è rimosso con una lama di rasoio e le superfici possono essere pulite con panno ed acetone.

Come è stato descritto precedentemente, l'invenzione comporta l'inclusione di una LCER termoindurente anisotropa chirale nella matrice polimerica di fase continua di un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero. La LCER può costituire il 100% della resina epossidica utilizzata per realizzare il materiale composito, oppure la LCER può essere impiegata in unione con altre resine epossidiche non mesogene.

Nei materiali compositi della presente invenzione, la matrice di fase continua polimerica è anisotropa rispetto alla trasmissione della luce. Il fatto che la matrice polimerica sia isotropa o anisotropa dipende dalla concentrazione della LCER nella matrice e da altre condizioni come la temperatura di indurimento e l'agente di indurimento impiegato.

L'invenzione prevede la sostituzione di LCER al posto di convenzionali resine epossidiche isotrope in materiali compositi di cristalli liquidi dispersi in polimeri, come pure la sostituzione di agenti di indurimento chiralici specialmente selezionati in unione con la LCER in alcune forme di realizzazione. L'agente di indurimento chiralico speciale è scelto per produrre una resina termoindurita o termoindurente ordinata e per favorire la comparsa di una mesofase nella matrice

quando la LCER è presente al di sopra di una concentrazione critica, come è illustrato negli esempi seguenti.

L'invenzione prevede inoltre un dispositivo elettro-ottico contenente un materiale composito o composto secondo la presente invenzione. I dispositivi dell'invenzione comprendono una cella di visualizzazione/ottica a cristalli liquidi indirizzabile termicamente, elettricamente, magneticamente e/o elettromagneticamente. Ad esempio, nel caso di una cella elettro-ottica a cristalli liquidi, essa ha un volume del materiale composito polimerico-a cristallo liquido dell'invenzione compreso tra 2 elettrodi strettamente ravvicinati in cui la fase discontinua di cristallo liquido è sensibile ad una tensione applicata tra gli elettrodi, in modo tale che il coefficiente di trasmissione della luce o trasmittanza attraverso il materiale di cristallo liquido è selezionabile in dipendenza dall'intensità del campo elettrico risultante, dal flusso di corrente o dalla variazione verificantesi attraverso la cella. Le celle contengono tipicamente strati sigillanti, strati di supporto di pellicola elettricamente conduttrice trasparente aventi resistenza di supporto sufficiente a mantenere l'integrità strutturale della cella; elementi polarizzatori, ove desiderabile; e adesivi associati e simili.

Le celle a cristallo liquido elettro-ottiche possono convenientemente essere fabbricate mediante una varietà di tecniche note nel campo. La presente invenzione è particolarmente

adatta per la preparazione di grandi pezzi del materiale composito, da cui i pezzi più piccoli possono essere successivamente tagliati ed impiegati nel fabbricare una cella. Ad esempio, la cella può essere costituita da due elettrodi in foglio di plastica trasparente resi conduttori mediante un rivestimento di ossido di indio-stagno (ITO), separato mediante una fusione di microdispersione formata in soluzione di materiale formante composto di cristalli liquidi, la cui preparazione è descritta da P.S. Drzaie, in "Polymer Dispersed Nematic Liquid Crystal For Large Area Display and Light Valves", J. Appl. Phys. 60(6), 15 Sett. 1986. Alternativamente, un elettrodo delle celle di cristallo liquido elettro-ottico può essere ottenuto da un rivestimento conduttore, come ossido di stagno, applicato ad una lastra di vetro. Questa lastra di vetro conduttrice può essere costituita da un foglio di plastica conduttore per completare la cella.

Il dispositivo dell'invenzione con le LCER nella fase polimerica continua conterrà una microdispersione di materiale, tipicamente avente la sagoma di microgoccioline di cristallo liquido, che o disperdono o trasmettono luce incidente in dipendenza dalla relazione tra gli indici di rifrazione e in dipendenza dal fatto che le microgocce abbiano dimensioni tali da disperdere la luce incidente, ad esempio dell'ordine da 0,1 a 10 μm . In assenza di un campo applicato, gli assi ottici delle microgocce non hanno alcuna direzione preferita, e la luce

incidente incontra un disadattamento tra gli indici di rifrazione della matrice e delle microgocce. Ciò ha come conseguenza il fatto che la luce viene dispersa e il dispositivo si presenta come opaco. Con l'applicazione di un campo elettrico attraverso il foglio di materiale composito di cristallo liquido-polimerico, gli assi ottici si allineano parallelamente al campo perpendicolarmente alla superficie di un foglio del materiale composito. Luce incidente non rivela alcun disadattamento tra gli indici di rifrazione ed è trasmessa in modo tale che il dispositivo appare trasparente.

I dispositivi a cristallo liquido dell'invenzione possono o meno avere memoria di immagine. Immagini formate ponendo in contrasto aree opache e chiare sono visualizzate su questi dispositivi mediante l'applicazione costante di un campo a quelle aree che si desidera abbiano ad apparire come chiare. Quando il campo viene rimosso, le aree chiare commutano nuovamente ad opache in meno di circa 200 millisecondi, tipicamente meno di circa 150 millisecondi e, in una forma di realizzazione preferita, meno di circa 50 millisecondi. Il materiale composito di cristallo liquido-polimero dell'invenzione può avere memoria ottica, poichè dispositivi fotodisperdenti che includono il materiale composito possono essere manipolati per visualizzare aree opache chiare contrastanti che sono indipendenti dal campo. Memoria è resa possibile mediante la selezione di un cristallo liquido che rimane nello stato cristallino liquido a temperature

superiori alla temperatura di rammolimento del polimero.

Il cristallo liquido si trova nello stato cristallino liquido mentre il polimero è morbido e, conseguentemente, gli assi ottici delle microgoccioline di fase discontinua possono essere allineati mediante un campo esterno. Il mantenimento del campo esterno durante il ri-indurimento del polimero fornisce un materiale composito in cui le microgocce esposte al campo rimangono allineate in seguito alla rimozione del campo. Un campo esterno applicato all'intera superficie della pellicola composita durante l'indurimento della resina fornisce un materiale completamente trasparente. Un campo modellato come, ad esempio, un carattere alfanumerico, applicato durante l'indurimento del polimero, avrà come conseguenza un materiale visualizzante un carattere chiaro (a trasmissione) in un campo opaco (a dispersione). L'area o le aree chiare rimarranno tali finché l'allineamento casuale degli assi ottici non è ripristinato mediante ri-riscaldamento del materiale e suo raffreddamento in assenza di un campo.

Negli esempi seguenti, tutti i materiali compositi sono stati preparati in conformità con il procedimento PIPS descritto precedentemente, e pellicola/elementi otturatori PDLC sono stati preparati tra substrati di vetro conduttori con microdistanziatori di 10 μm come è stato descritto precedentemente. Le pellicole sono state fatte indurire in forni a temperature varianti da 90 a 160°C e i tempi di indurimenti

erano di 30-60 minuti.

Le caratteristiche elettro-ottiche delle pellicole PDLC sono state misurate con un sistema fotometrico, e il fattore o coefficiente di trasmissione-tensione, i tempi di commutazione e il coefficiente di trasmissione o trasmittanza angolare dei campioni sono stati misurati come funzioni del tempo.

Al fine di far sì che la presente invenzione abbia ad essere ancor meglio compresa, qui sotto sono riportati alcuni esempi che hanno carattere semplicemente illustrativo e non sono in alcun modo limitativi dell'invenzione.

I simboli impiegati negli esempi sono i seguenti:

Op = percentuale di coefficiente di trasmissione o trasmittanza a 0 volt

T^* = trasmittanza minima

Ton = trasmittanza massima

V^* = tensione corrispondente a T^*

V_{90} = tensione corrispondente al 90% della trasmittanza.

ESEMPIO 1

Impiegando un recipiente dotato di un agitatore, un condensatore a riflusso, un ingresso per gas inerte e una luce di caricamento, sono stati caricati 100 g di DOMS. DOMS è il diglicidil etere di a metil stilbestrolo avente un equivalente epossidico di 169. Il recipiente è stato riscaldato a 145°C. Attraverso l'ingresso per il gas è stato introdotto un flusso di azoto che era mantenuto per tutto il ciclo di preparazione della

resina. Mentre si era sotto agitazione, 33 g di acido (+)-3-metiladipico (purezza 96%, $\alpha=+7,2^\circ$ a 21°C in metanolo, ottenibile da Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin) sono stati aggiunti e agitati finchè la resina epossidica non si scioglieva. Sotto agitazione continua, calore è stato mantenuto a 140°C per 10 minuti, e successivamente sono stati aggiunti 1 g di glicidilmetacrilato. La temperatura è stata quindi ridotta alla temperatura ambiente. Il prodotto finale era un liquido viscoso opaco avente un ampio intervallo di temperatura di isotropizzazione, dipendente dal grado di prepolymerizzazione e centrato a circa 100°C . I risultati dei monomeri reagenti sono riportati in figura 1.

ESEMPIO 2

Un dispositivo LCDP è stato preparato miscelando il prepolymero indicato nell'Esempio 1 (CAT) con un cristallo liquido colesterico (CLC) ottenuto miscelando 5% di componente chiralico puro (CB15), ottenibile da E. Merck, Darmstadt, Germania e un cristallo liquido nematico (TN0623). Sono stati preparati due campioni aventi le composizioni seguenti:

Campione 1:

CAT 10%

CLC 80%

Campione 2:

CAT 20%

CLC 80%

Entrambi i campioni sono stati analizzati prima dello e dopo l'indurimento di CAT in un forno (160°C per 12 ore). La morfologia è stata analizzata con un microscopio ottico (Fig. 1). Sono state misurate le temperature di transizione da isotropo a nematico e le prestazioni elettro-ottiche.

Morfologia

Le strutture dei campioni 1 e 2 sono state riportate prima dello e dopo l'indurimento di CAT. Le immagini sono state registrate con un microscopio ottico. Dopo indurimento, il campione evidenzia una tipica struttura a rete (Fig. 1).

Temperature di transizione da nematico a isotropo

Le temperature di transizione da nematico a isotropo ($T_{n,i}$) sono state misurate con un microscopio ottico dotato di uno stadio a caldo. Le $T_{n,i}$ dei campioni 1 e 2 sono state misurate prima dello e dopo l'indurimento. I risultati sono riportati nella seguente tabella.

Campione No.	$T_{n,i}$
1 (prima dell'indurimento)	90,6
1 (dopo l'indurimento)	94,0
2 (prima dell'indurimento)	81,2
2 (dopo l'indurimento)	91,9

L'aumento di temperatura, dopo l'indurimento, è indicativo del processo di indurimento.

Proprietà elettro-ottiche

Nella tabella seguente, sono state riportate le proprietà

elettro-ottiche dei campioni 1 e 2:

Campione No.	Op(%)	T*(%)	Ton(%)	V*(Volt)	V ₉₀ (Volt)
1	72.47	32	87.2	16	30
2	71.5	8	71.5	22	50

in cui

Op = percentuale di trasmittanza a 0 volt.

T* = trasmittanza minima

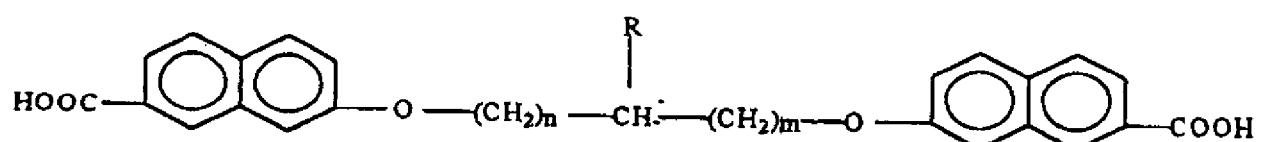
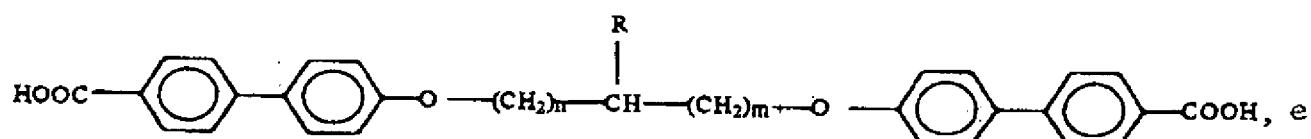
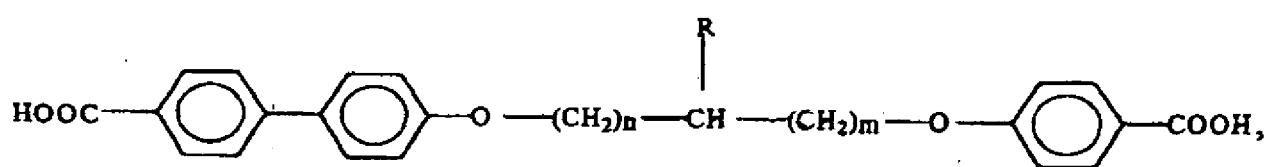
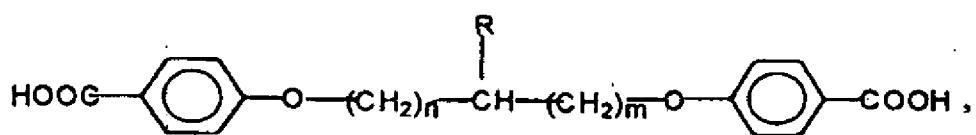
Ton = trasmittanza massima

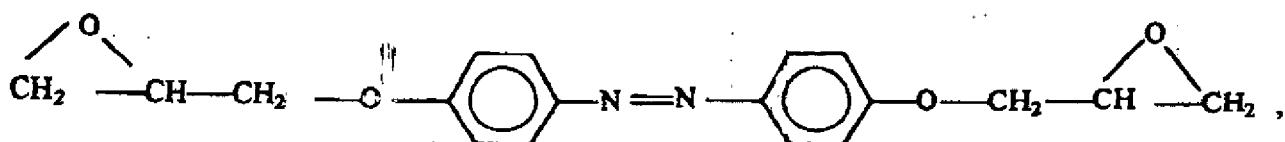
V* = tensione corrispondente a T*

V₉₀ = tensione corrispondente al 90% di trasmittanza.

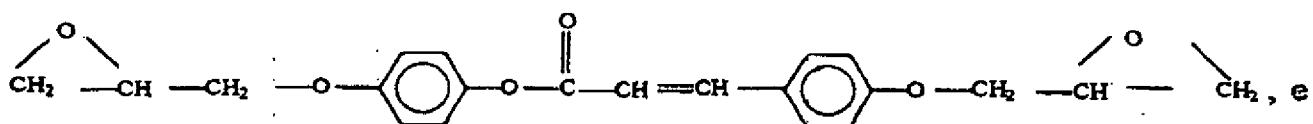
Le proprietà elettro-ottiche sono illustrate in figura 2 e le trasmittanze angolari di entrambi i campioni sono illustrate in figura 3.

Benchè l'invenzione sia stata descritta in connessione con forme di realizzazione esemplificative di essa, si comprenderà che molte modifiche risulteranno evidenti agli esperti del ramo e che la presente domanda vuol coprire qualsiasi adattamento o variante di esse. Ulteriori modifiche possono essere attuate senza allontanarsi dagli insegnamenti generali della presente invenzione, il cui ambito protettivo è definito dalle rivendicazioni seguenti.

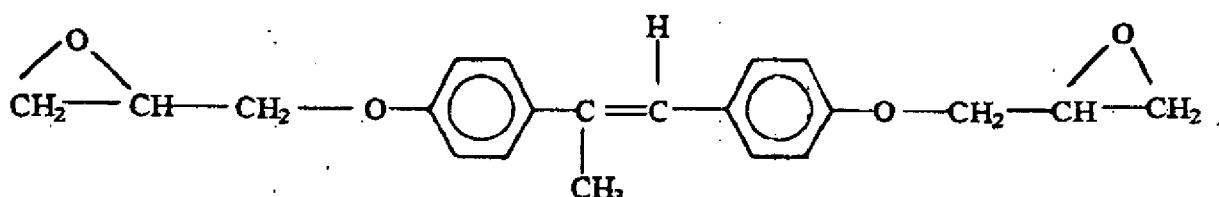




p-(2,3 epoxi propyl) base di schiff (N)



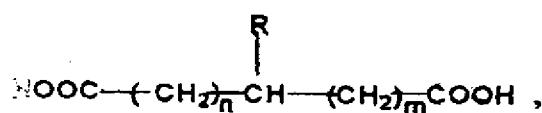
p-(2,3 epoxi propyl) calcone (CHALC)



p-(2,3 epoxi propyl) alfametil stilbestrolo (DOMS)

3. Resina termoindurente anisotropa chiralica secondo la riv. 1, in cui l'agente di indurimento chiralico è scelto dal gruppo costituito da poliammine chiraliche e da acidi policarbossilici chiralici.

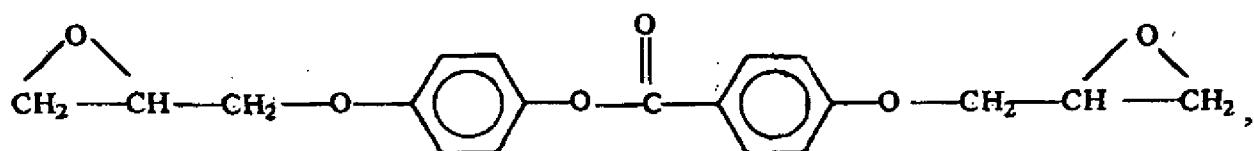
4. Resina termoindurente anisotropa chiralica secondo la riv. 3, in cui detto agente di indurimento chiralico è un acido policarbossilico chiralico scelto dal gruppo costituito da:



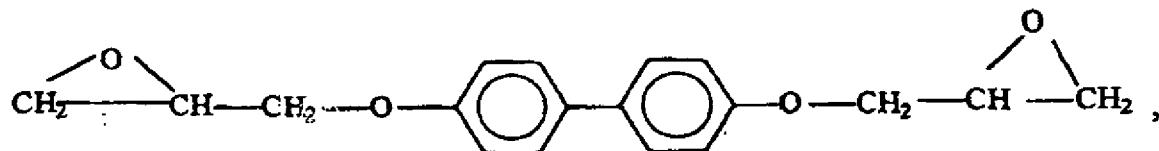
RIVENDICAZIONI

1. Resina termoindurente anisotropa chirale costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e di un agente di indurimento chiralico.

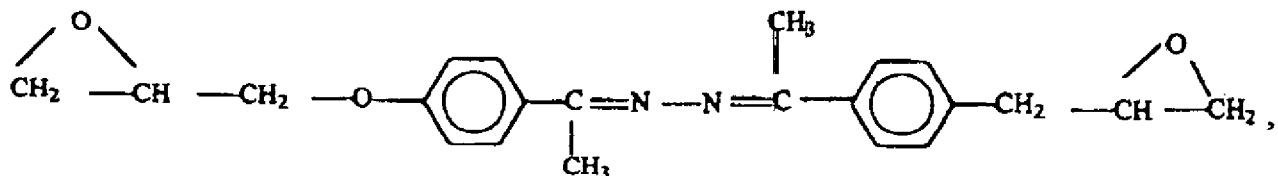
2. Resina termoindurente anisotropa chiralica secondo la riv. 1, in cui il prepolimero epossidico cristallino liquido è scelto dal gruppo costituito da



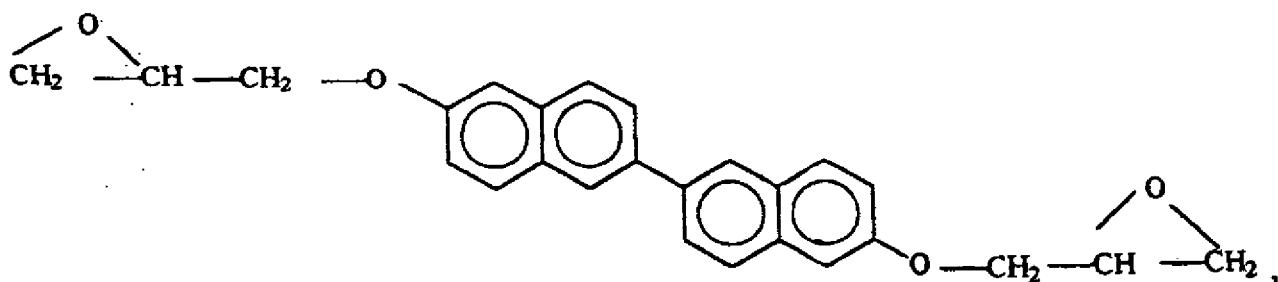
p-(2,3 epoxypropyl)fenoxi idrossi benzossi (DIFHB)



p-(2,3 epoxypropyl)ossibifenil (DIF)



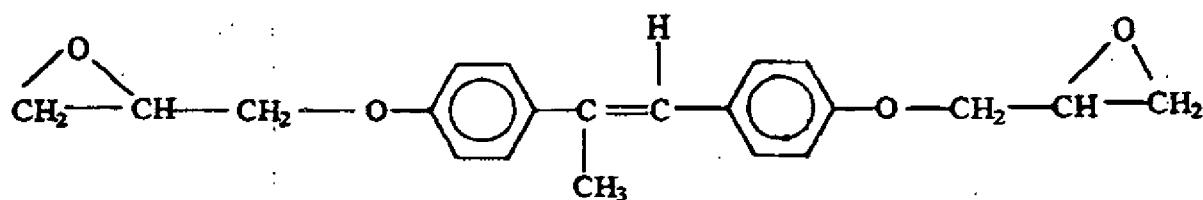
p-(2,3 epoxypropyl) acetofenone azina (EF3)



p-(2,3 epoxypropyl) binaftalene (BIN)

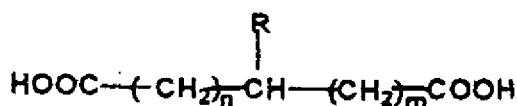
in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui il sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n non siano identici.

5. Resina anisotropa chiralica secondo la riv. 1, in cui detto prepolimero epossidico cristallino è



p-(2,3 epoxipropil)alfametil stilbestrol (DOMS)

e l'agente di indurimento chiralico è un acido policarbossilico avente la struttura seguente

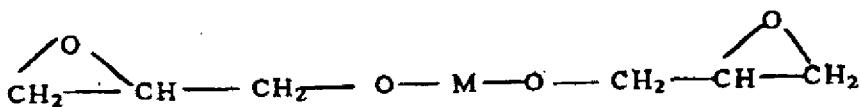


in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n non siano identici.

6. Resina anisotropa chiralica secondo la riv. 5, in cui detto acido policarbossilico chiralico è acido 3-metil adipico.

7. Resina anisotropa chiralica secondo la riv. 5, in cui detto acido policarbossilico chiralico è acido 2-metil adipico.

8. Resina anisotropa chiralica secondo la riv. 1, in cui detto prepolimero epossidico cristallino liquido ha la formula

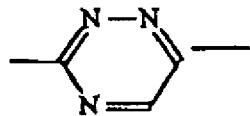
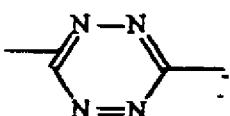
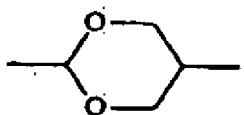
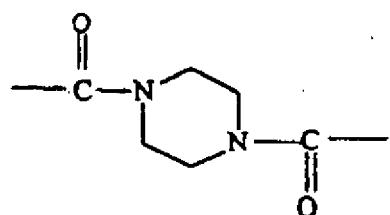
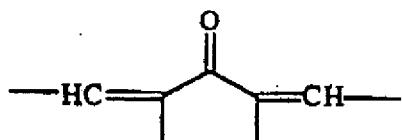
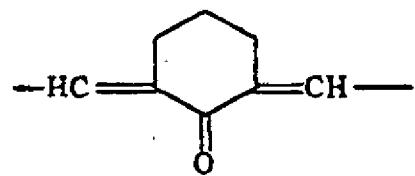
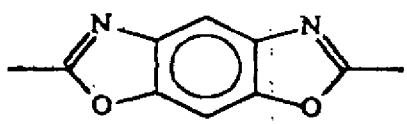


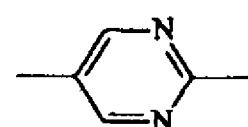
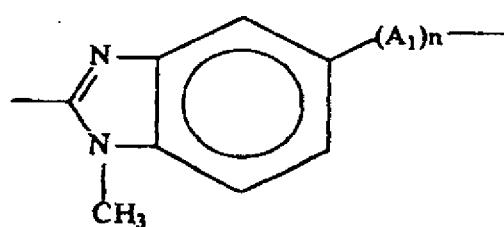
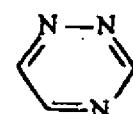
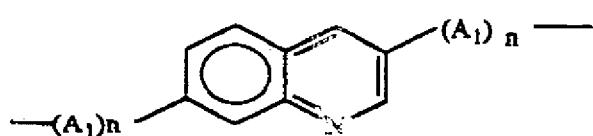
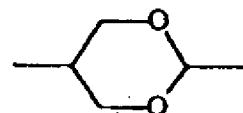
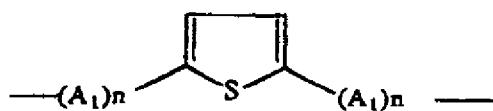
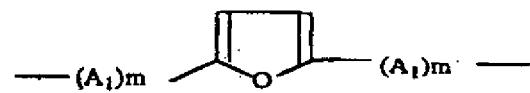
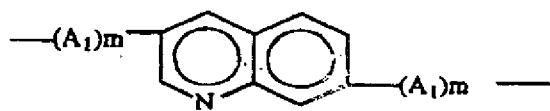
in cui M è un gruppo contenente due o più anelli aromatici ponticellati da un gruppo di legame centrale rigido e detto gruppo di legame centrale è scelto dal gruppo costituito da un legame diretto o da un gruppo

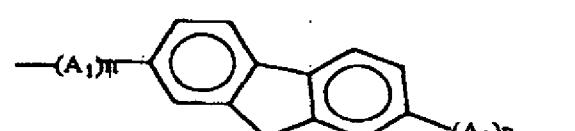
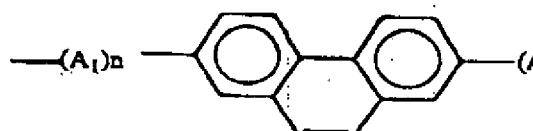
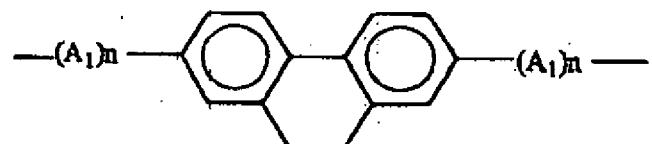
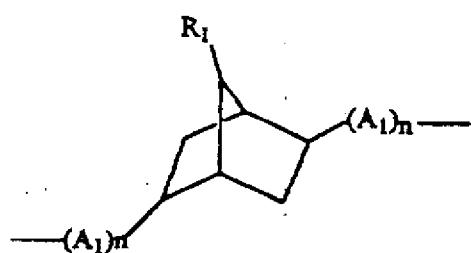
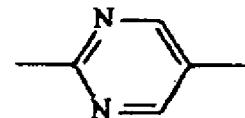
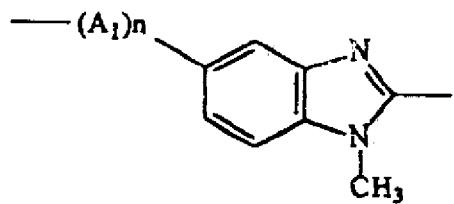
$-\text{CR}_1=\text{CR}_1-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$,

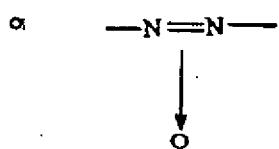
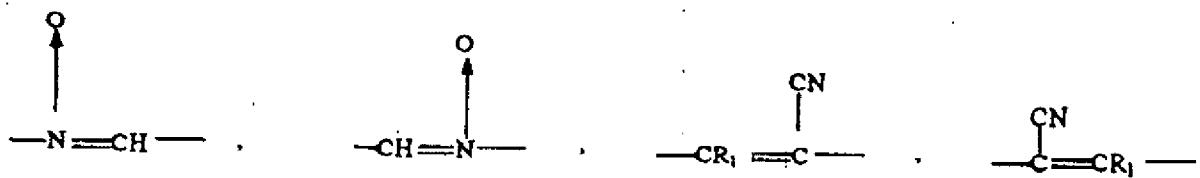
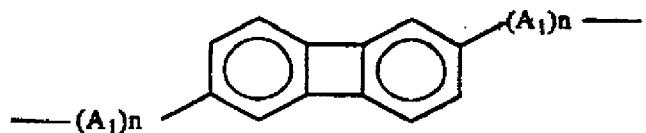
$\text{CR}_1=\text{N}$, $-\text{CR}_1=\text{N}\cdot\text{N}=\text{CR}_1-$, $-\text{CR}_1=\text{CR}_1\text{-CO-}$, $-\text{O-CO-NR}_1\text{-CO-}$, $-\text{N=CR}_1-$, $-\text{CO-O-CO-NR}_1$, $-\text{CO-CR}_1=\text{CR}_1-$, $-\text{CO-O-N=CR}_1$, $\text{CR}_1=\text{N-O-OC-}$, $-\text{CO-NR}_1\text{-NR}_1\text{-OC-}$, $-\text{CH=CH-O-OC-}$, $-\text{CO-O-CH=CH-}$, $-\text{O-OC-CH=CH-}$, $-\text{CH=CH-CO-O-}$, $\text{CHR}_1\text{O-CO-CH=CH-}$, $-\text{CH=CH-CO-O-CHR}_1$, $-\text{CHR}_1\text{-CO-O-CH=CH-}$, $-\text{CH=CH-O-CO-CHR}_1-$, $-\text{CO-S-}$, $-\text{S-OC-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-O-}$, $-\text{O-OC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, $-\text{C}\equiv\text{C-C=C-}$,

$\text{CR}_1=\text{CR}_1\text{-CR}_1=\text{CR}_1-$,

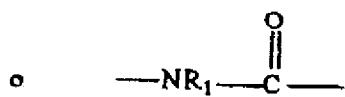
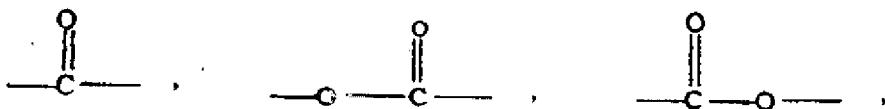








in cui ciascun A_1 è indipendentemente un gruppo



ciascun R_1 è indipendentemente idrogeno o un gruppo idrocarbilico avente 1-3 atomi di carbonio e in cui gli anelli aromatici possono pure contenere uno o più eteroatomi scelti dal gruppo costituito da N, O, S.

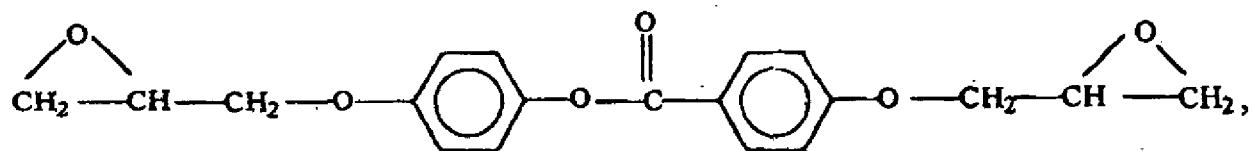
9. Resina termoindurente anisotropa chiralica secondo la riv. 1, in cui l'acido policarbossilico chiralico è acido 3-metil adipico.

10. Materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero comprendente una fase polimerica continua e una fase di cristallo liquido discontinua, in cui la fase polimerica continua comprende una resina termoindurente anisotropa chirale costituente il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e un agente di indurimento chiralico.

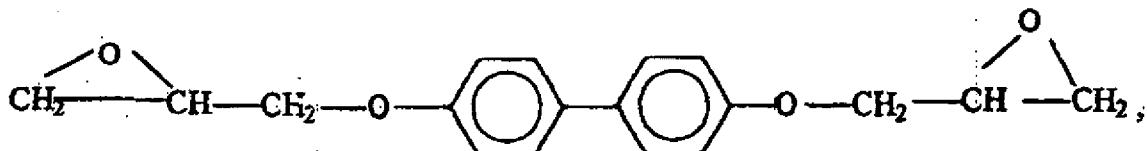
11. Materiale composito secondo la riv. 10, in cui detta fase polimerica continua costituisce tra 1 e 99% in peso riferito al peso totale del materiale composito.

12. Materiale composito secondo la riv. 10, in cui detta fase di cristallo liquido discontinua costituisce tra 99 e 1% in peso riferito al peso totale del materiale composito.

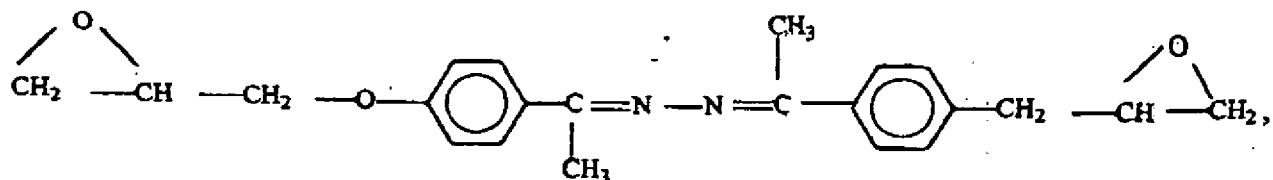
13. Materiale composito secondo la riv. 10, in cui detta resina termoindurente anisotropa chiralica è il prodotto di reazione di un prepolimero di resina epossidica cristallina o liquida scelto dal gruppo costituito da:



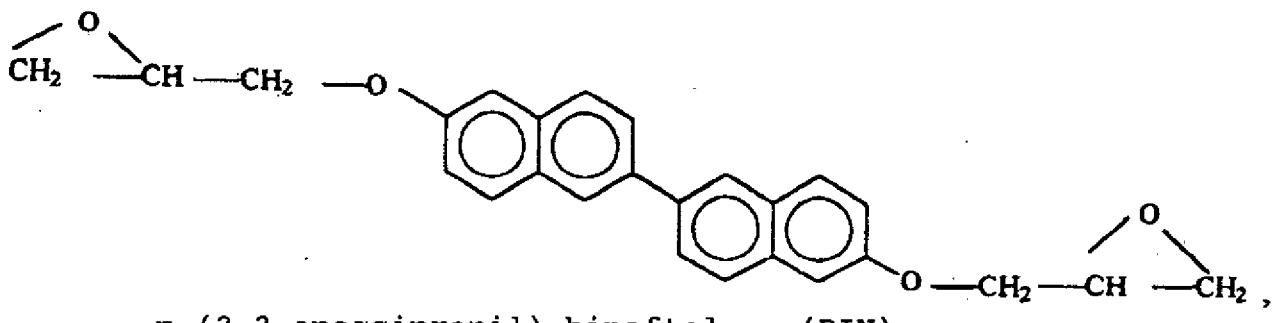
p-(2,3 epoxi propyl) fenossi idrossi benzossi (DIFHB)



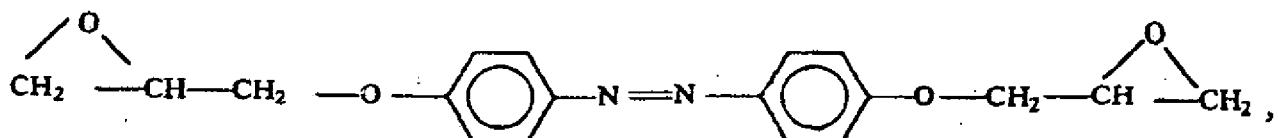
p-(2,3 epoxi propyl) ossibifenil (DIF)



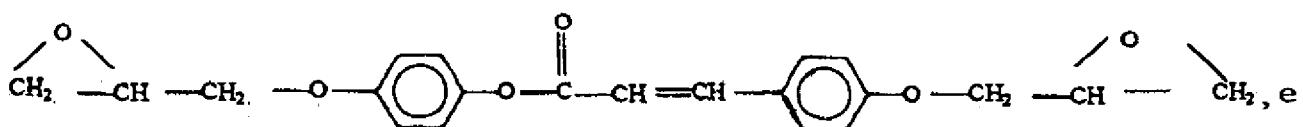
p-(2,3 epoxi propyl) acetofenone azina (EF3)



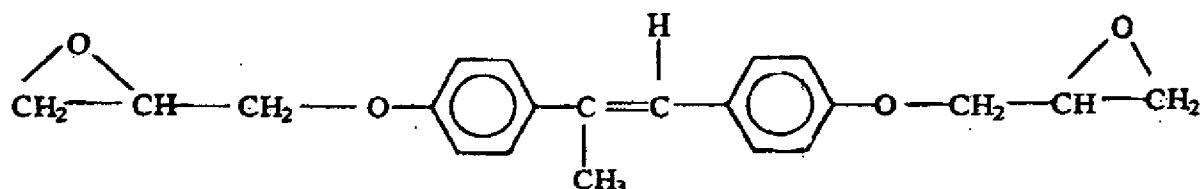
p-(2,3 epoxi propyl) binaftalene (BIN)



p-(2,3 epoxi propyl) base di Schiff (N)

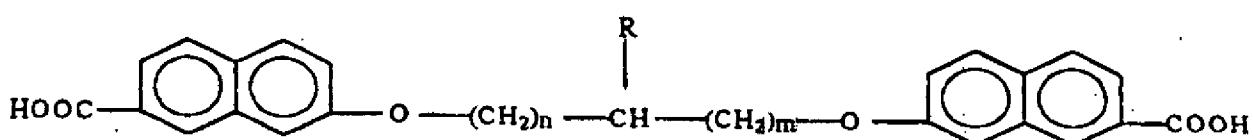
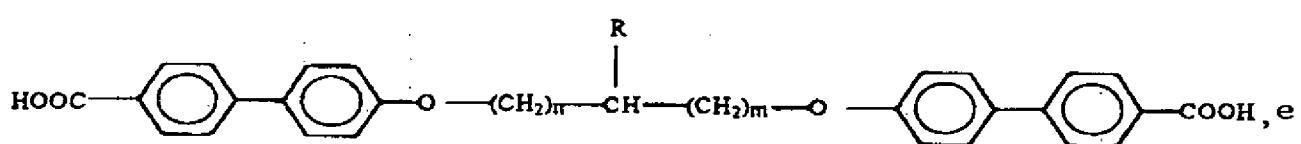
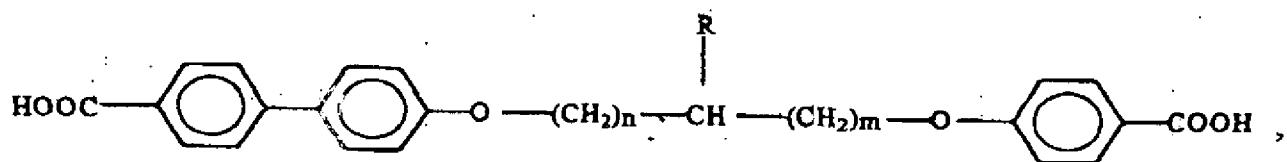
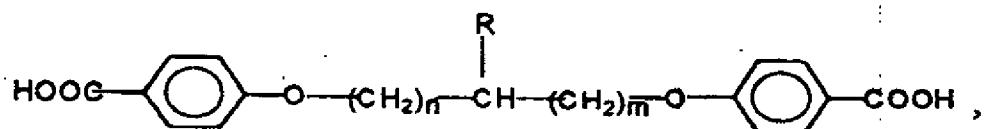
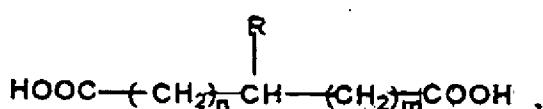


p-(2,3 epoxi propyl) calcone (CHALC)



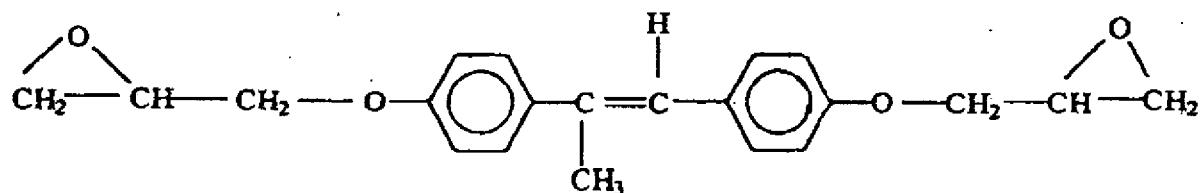
p-(2,3 epoxi propyl) alfametil stilbestrolo (DOMS)

e un agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico
scelto dal gruppo

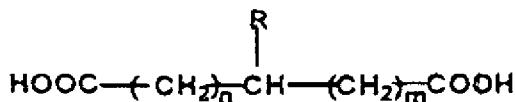


in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{,}5$ a patto che m e n non siano identici.

14. Materiale composito secondo la riv. 13, in cui detta resina termoindurente anisotropa chiralica è il prodotto di reazione di un prepolidero di resina epossidica cristallino liquido avente la formula



p-(2,3 epossipropil) alfametil stilbestrolo (DOMS)
e un acido policarbossilico chiralico avente la formula

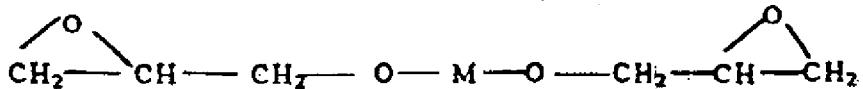


in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, e in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{,}5$ a patto che m e n non siano identici.

15. Materiale composito secondo la riv. 14, in cui l'acido policarbossilico chiralico è acido 3-metil adipico.

16. Materiale composito secondo la riv. 10, in cui detta

resina termoindurente anisotropa chiralica è il prodotto di reazione di un prepolidero di resina epossidica cristallino liquido avente la formula



in cui M è un gruppo contenente due o più anelli aromatici ponicellati da un gruppo di legame centrale rigido e detto gruppo di legame centrale è scelto dal gruppo costituito da un legame diretto o da un gruppo $-CR_1=CR_2-$, $-C=C-$, $-N=N-$.

$$\text{CR}_1=\text{N}, \text{-CR}_1=\text{N}-\text{N}=\text{CR}_1, \text{-CR}_1=\text{CR}_1-\text{CO}-, \text{-O-CO-NR}_1-\text{CO}-, \text{-}$$

N=CR₁-, -CO-O-CO-NR₁, -CO-CR₁=CR₁-, -CO-O-N=CR₁, CR₁=N-

-O-OC-, -CO-NR₁-NR₁-OC-, -CH=CH-O-OC-, -CO-O-CH=CH-, -O-

$$\text{OC-CH=CH-} - \text{CH=CH-CO-O-} \text{CHR}_1 \text{O-CO-CH=CH-} - \text{CH=CH-CO-}$$

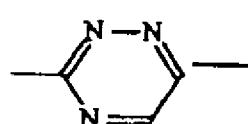
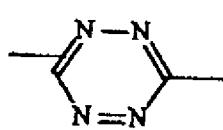
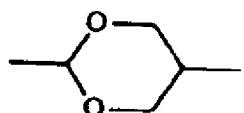
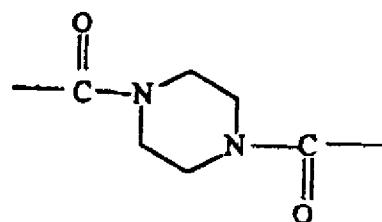
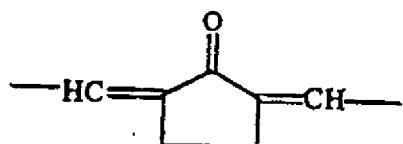
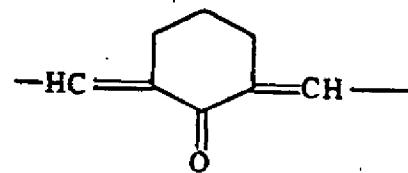
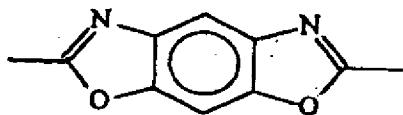
OC-CH=CH- , -CH=CH-CO-O- , CHR₁O-CO-CH=CH- , -CH=CH-CO-

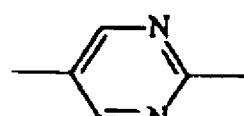
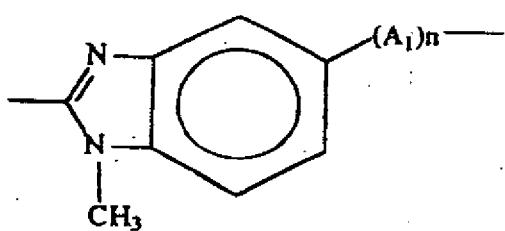
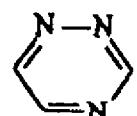
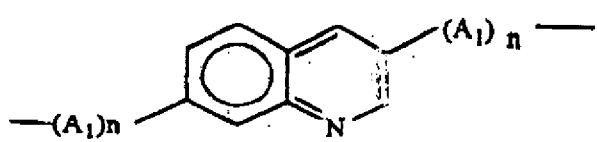
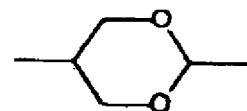
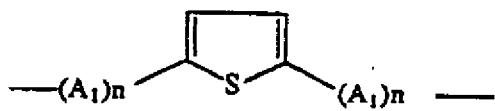
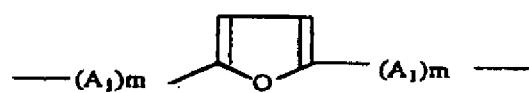
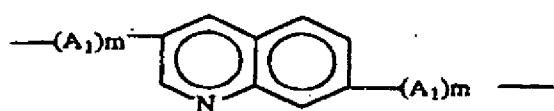
U-CHR₁, -CHR₁-CO-U-CH=CH-, -CH=CH-U-CO-CHR₁-, -CO-S-, -

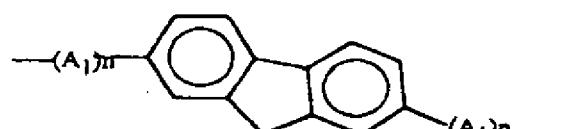
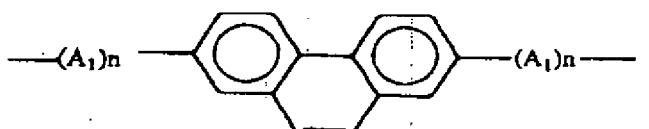
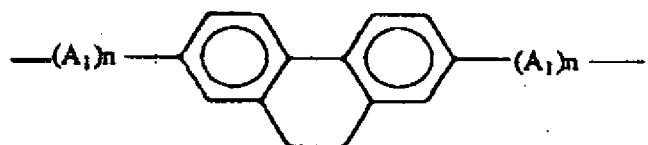
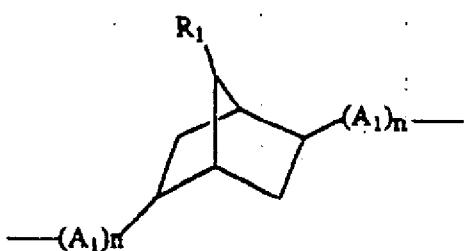
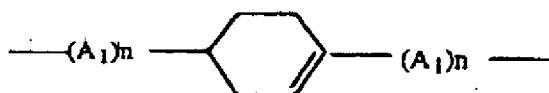
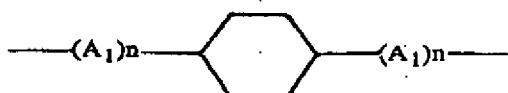
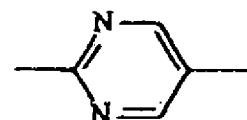
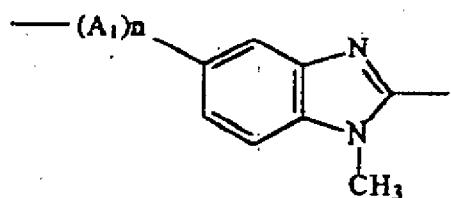
S-OC- , -CH₂-CH₂-O-O- , -O-OC-CH₂-CH₂- , -C=C-C=C- , -

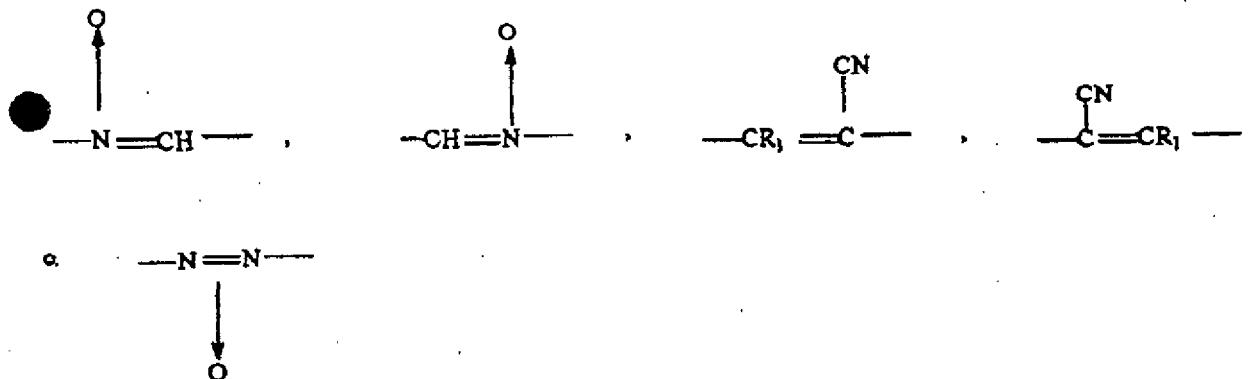
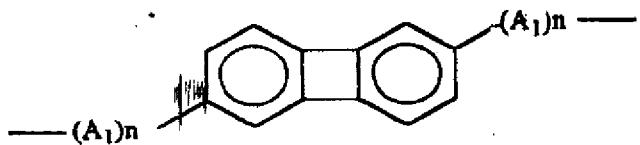
$$CR_1 = CR_1 - CR_1 = CR_1,$$

$$CR_1 = CR_1 - CR_1 = CR_1,$$

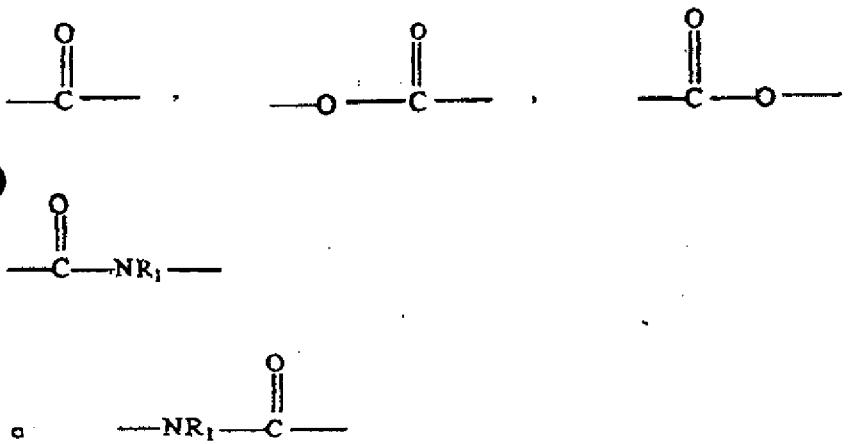




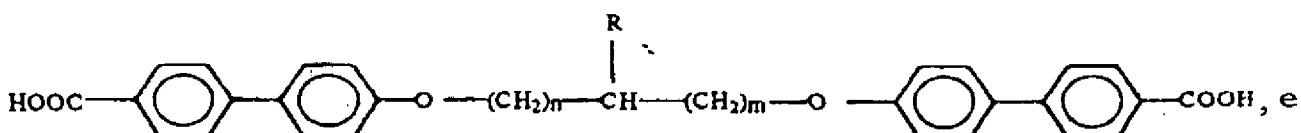
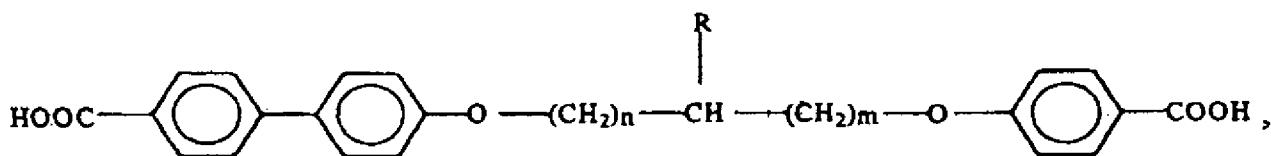
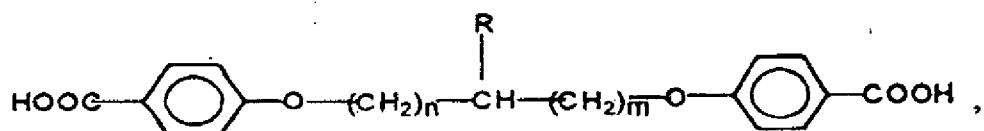
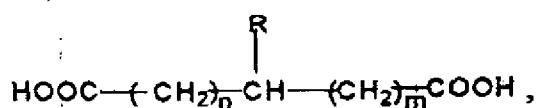


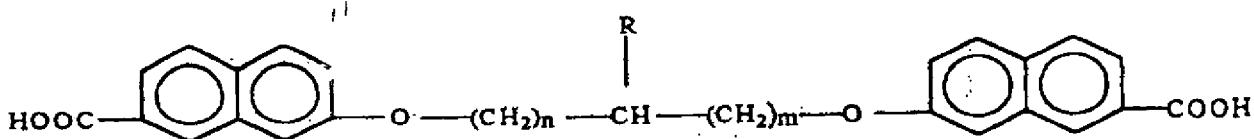


in cui ciascun A_1 è indipendentemente un gruppo



ciascun R_1 è indipendentemente idrogeno o un gruppo idrocarbilico avente 1-3 atomi di carbonio e gli anelli aromatici possono pure contenere uno o più eteroatomi scelti dal gruppo costituito da N, O, S; e una gente di indurimento di acido policarbossilico chiralico scelto dal gruppo costituito da





in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n non siano identici.

17. Materiale composito secondo la riv. 16, in cui l'agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico è acido 3-metil adipico.

18. Materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero secondo la riv. 10, in cui la fase polimerica continua è anisotropa rispetto alla trasmissione della luce.

19. Materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero secondo la riv. 10, in cui detto cristallo liquido è scelto dal gruppo costituito da cristalli smectici, nematici, colesterici, ferrolettrici e mesogeni organometallici.

20. Materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero secondo la riv. 19, in cui detto cristallo liquido è un cristallo liquido colesterico.

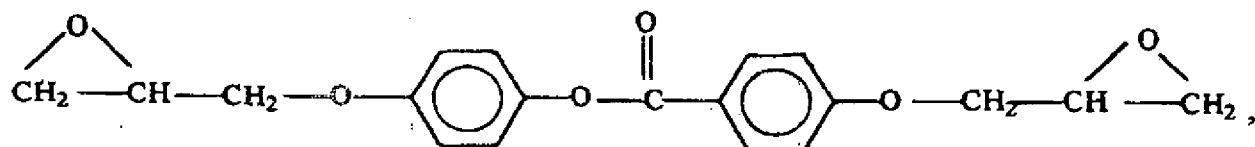
21. Procedimento per preparare un materiale composito di cristallo liquido disperso in polimero comprendente le fasi di :

(i) preparare una miscela comprendente (a) un prepolimero di resina epossidica cristallino liquido contenente una frazione a

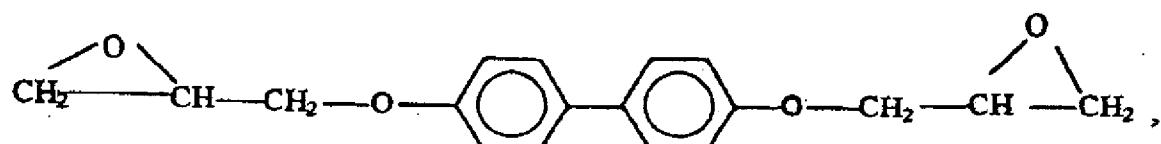
barretta rigida, (b) un materiale di cristallo liquido di basso peso molecolare, e (c) un agente di indurimento chiralico, in cui (a), (b) e (c) sono miscibili; e

(ii) indurire la miscela;
per formare una fase continua polimerica in cui il prepolidero epossidico cristallino liquido contenente la frazione a barretta rigida è un componente di catena principale della fase polimerica continua, e una fase di cristallo liquido discontinua contenente il materiale di cristallo liquido di basso peso molecolare.

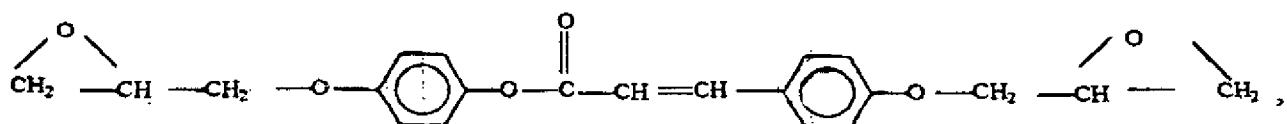
22. Procedimento secondo la riv. 21, in cui il prepolidero epossidico cristallino liquido è scelto dal gruppo costituito da:



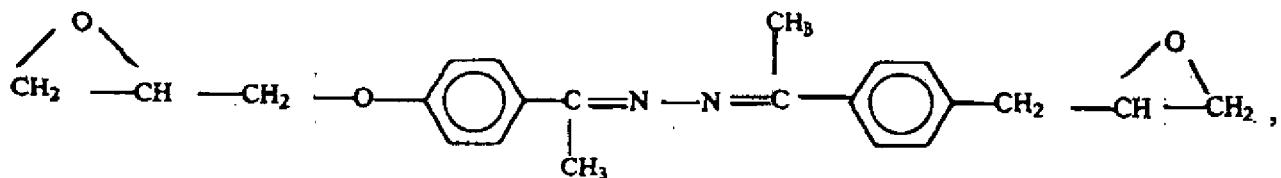
p-(2,3 epoxypropyl) phenoxi hydroxy benzene (DIFHB)



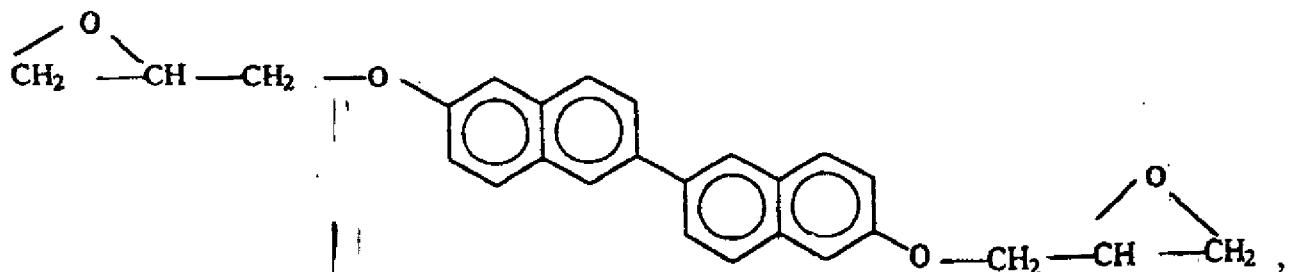
p-(2,3 epoxypropyl) bisphenol (DIF)



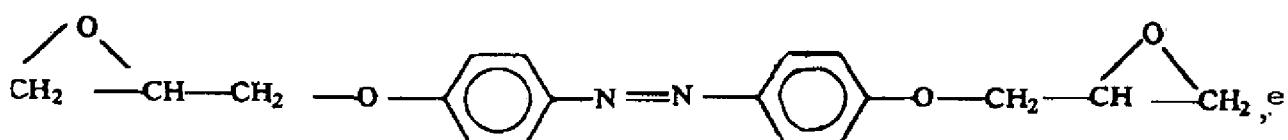
p-(2,3 epoxypropyl) phthalide (CHALC)



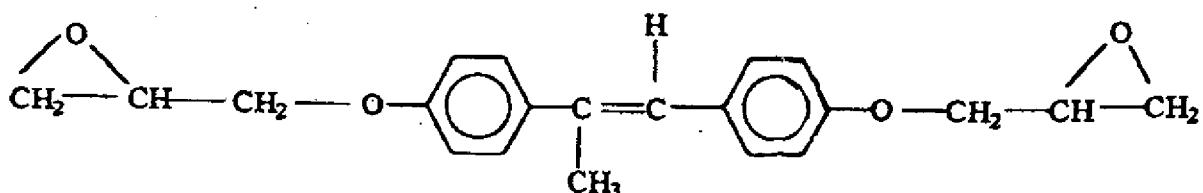
p-(2,3 epoxipropyl) acetofenone azina (EF3)



p-(2,3 epoxipropyl) binaftalene (BIN)

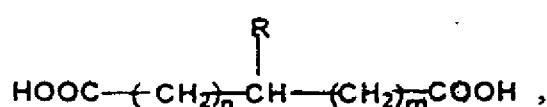


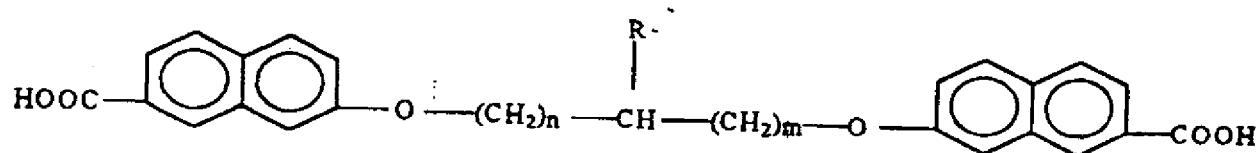
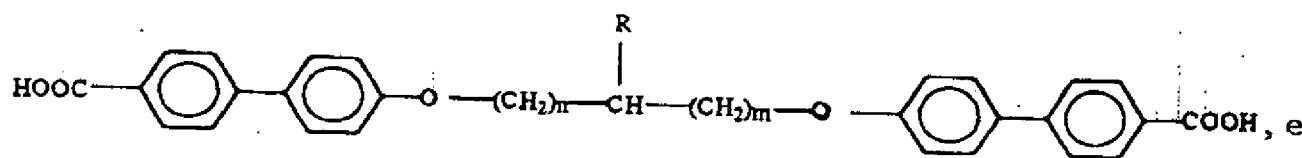
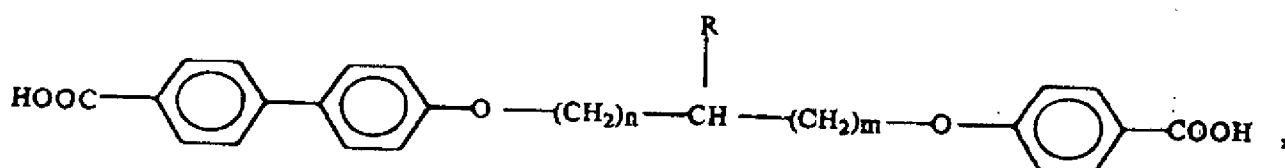
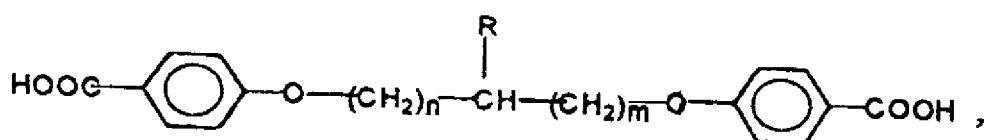
p-(2,3 epoxipropyl) base di Schiff (N)



p-(2,3 epoxipropyl) alfametil stilbestrolo (DOMS)

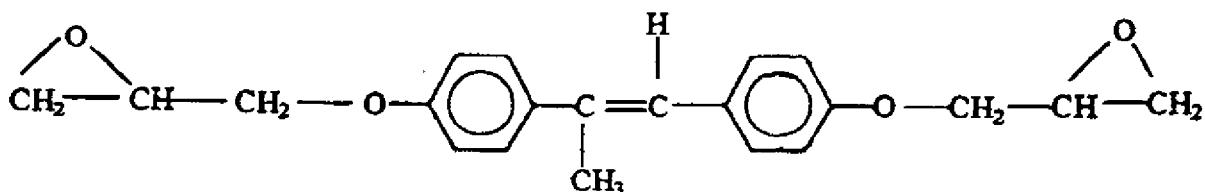
e l'agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico è
scelto dal gruppo costituito da



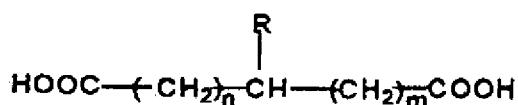


in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $\text{n-C}_3\text{H}_7$, $\text{i-C}_3\text{H}_7$, $\text{n-C}_4\text{H}_9$, $\text{s-C}_4\text{H}_9$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente del gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1-5$ e $m=1-5$, a patto che m e n non siano identici.

23. Procedimento secondo la riv. 22, in cui il prepolimero epossidico cristallino liquido è



p-(2,3 epossipropil) alfametil stilbestrolo (DOMS)
e l'agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico è
un composto avente la formula



in cui R è scelto dal gruppo costituito da CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, fenile e fenile sostituito, in cui l'agente sostituente nel gruppo fenile è scelto dal gruppo costituito da $\text{C}_1\text{-C}_4$ alchile, alogeno, carbossi, ciano, acile e ammino; $n=1\text{-}5$ e $m=1\text{-}5$, a patto che m e n non siano identici.

24. Procedimento secondo la riv. 23, in cui l'agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico è acido 3-metil adipico.

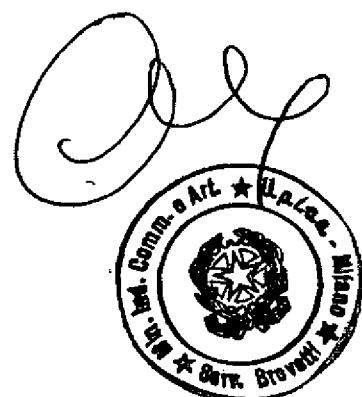
25. Materiale composito di cristallo liquido stabilizzato in

polimero privo di nebbia comprendente da 70 a 95% in peso di una fase continua di cristallo liquido e da 5 a 30% di una fase discontinua di polimero termoindurente anisotropa chiralica, in cui detta fase discontinua di polimero termoindurente anisotropa chiralica è il prodotto di reazione di un prepolimero epossidico cristallino liquido e un agente di indurimento di acido policarbossilico chiralico.

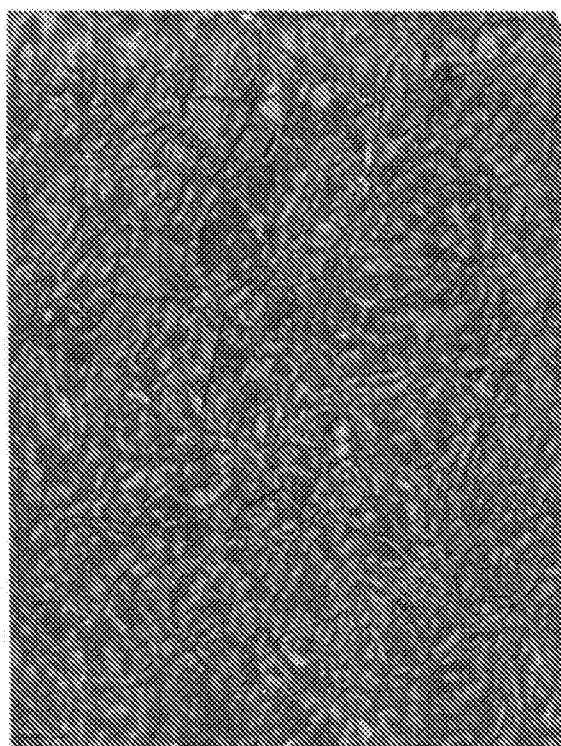
26. Materiale composito privo di nebbia secondo la riv. 25, in cui il materiale composito è sotto forma di una pellicola.

p. SNIARICERCHE S.c.p.a.

Il Mandatario
INTERNAZIONALE BREVETTI
Ingg. Zini, Maroniti & C. s.r.l.



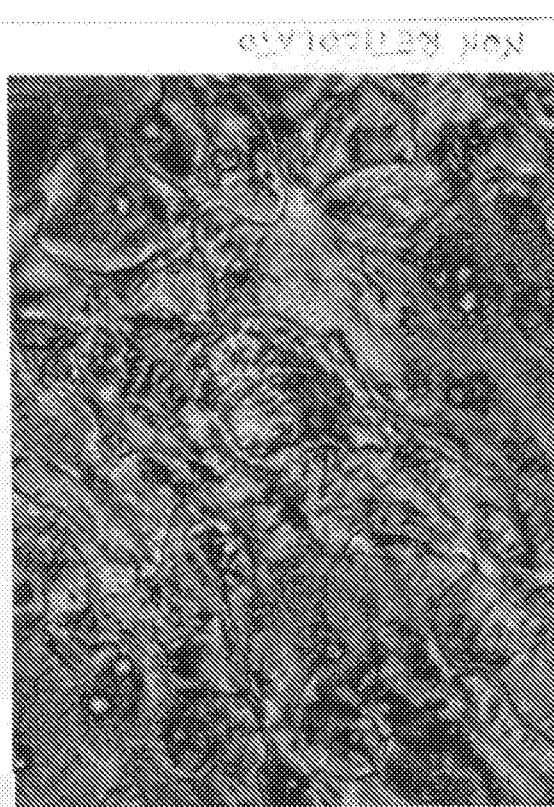
MI 96 A 0201



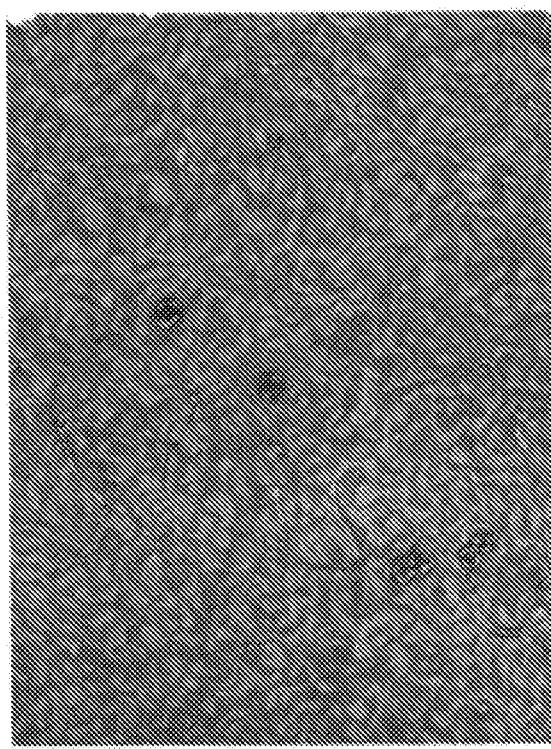
CAMPIONE 1 (PRIMA DELL'INDURIMENTO)



CAMPIONE 1 (DOPO L'INDURIMENTO)



CAMPIONE 2 (PRIMA DELL'INDURIMENTO)



CAMPIONE 2 (DOPO L'INDURIMENTO)

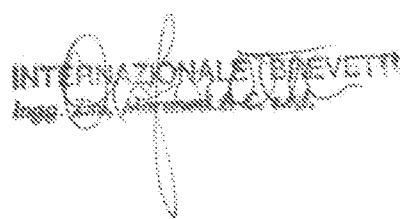
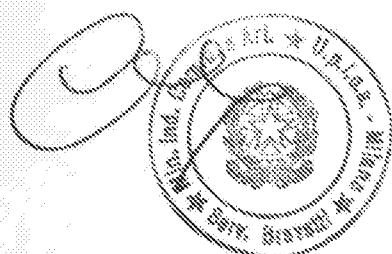
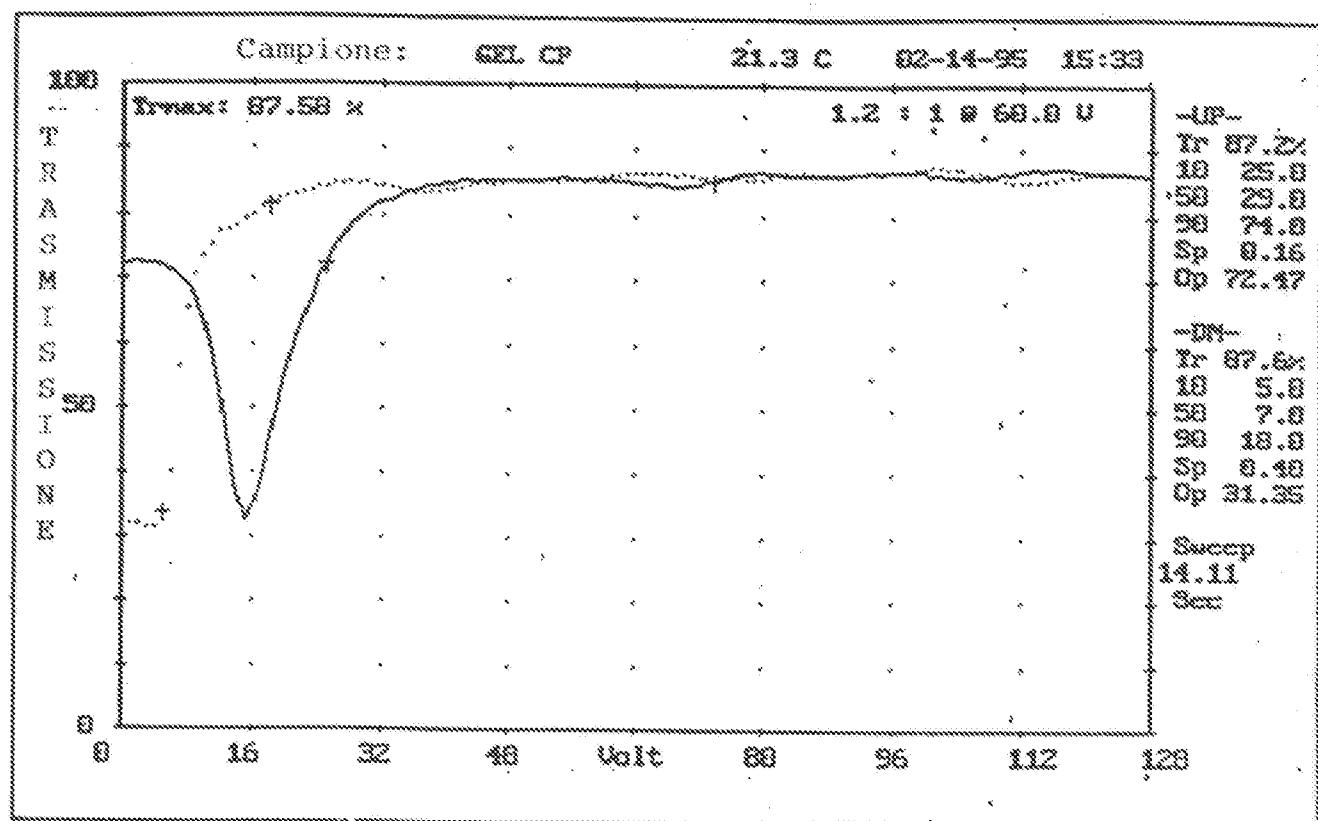


Fig. 1

CAMPIONE 1



CAMPIONE 2

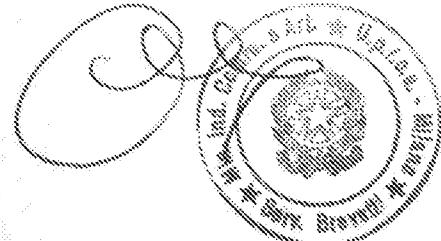
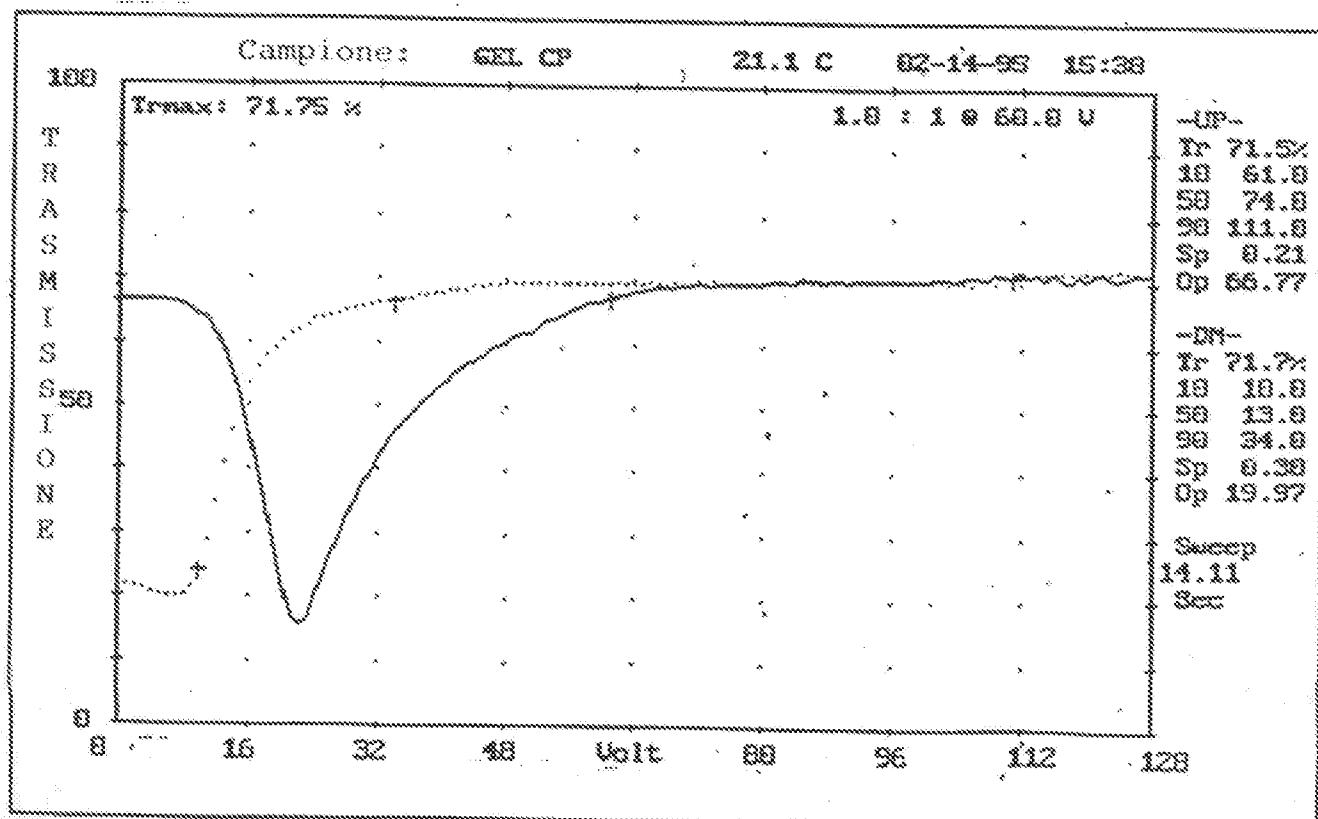
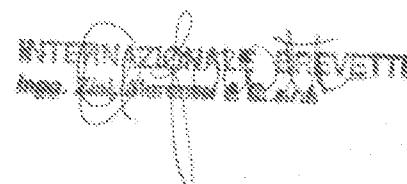


Fig. 2



96 A 0201

ANGOLO DI TRASMISSIONE DEI
CAMPIONI 1 E 2

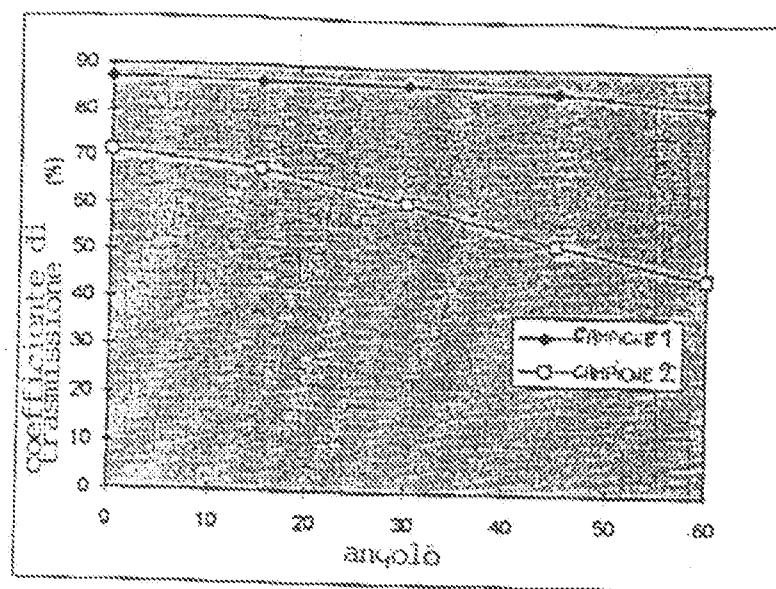
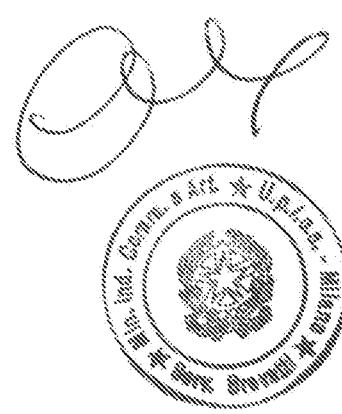


FIG. 3



INTERNAZIONALE