



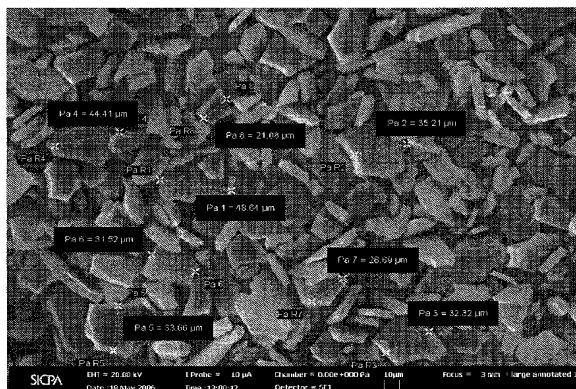
(22) Data de Depósito: 27/06/2007
(43) Data da Publicação: 24/01/2012
(RPI 2142)



(51) Int.Cl.:
C09K 19/38

(87) Publicação Internacional: WO 2008/000755de
03/01/2008

(57) Resumo: MULTICAMADAS COLESTÉRICAS. A invenção apresenta uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP que diferem em pelo menos uma propriedade ótica são dispostas uma sobre a outra, caracterizada pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas inter-camadas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna, e que tem uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico. Também estão apresentados pigmentos correspondentes, composições de revestimento e seu uso em aplicações de segurança e impressão decorativa e revestimento.





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MULTICAMADAS COLESTÉRICAS**".

Campo da Invenção

A presente invenção está no campo de pigmentos especiais para composições de revestimento, em particular para tintas de impressão de documentos de segurança. Ela se refere a um novo tipo de camadas de polímero de cristal líquido colestérico e aos pigmentos resultantes das mesmas, que permitem um maior grau de variação das características de reflexão espectral, notavelmente a cor de reflexão e a variação de cor dependente do ângulo.

Fundamentos da técnica

Filmes e pigmentos feitos de polímeros de cristal líquido colestérico (CLCP) são conhecidos na técnica. Fazemos referência às patentes US 5.211.877 (Andrejewski et al.), US 5.362.315 (Müller-Rees et al.), e US 6.423.246 (Kasch et al.), que apresentam composições e tecnologia para produzir tais materiais.

Os polímeros de cristal líquido colestérico apresentam uma ordenação molecular na forma de pilhas moleculares dispostas de forma helicoidal. Esta ordenação está na origem de uma modulação de índice de refração periódica através do material de cristal líquido, que por sua vez resulta em uma transmissão / reflexão seletiva de determinados comprimentos de onda da luz (efeito filtro de interferência). A situação particular da disposição molecular helicoidal nos CLPCs faz com que a luz refletida seja circularmente polarizada, para a esquerda ou para a direita, dependendo do sentido de rotação das hélices moleculares.

A faixa de comprimentos de onda refletidos por um CLCP é determinada pela geometria desta modulação de índice de refração periódica, i.e., o passo das hélices moleculares, como conhecido pelo especialista na técnica. Para um dado material precursor de cristal líquido colestérico, o referido passo depende de uma série de fatores selecionáveis, entre eles a temperatura, assim como a presença quantitativa de solventes de determinados aditivos indutores de quiralidade; o comprimento de onda de reflexão

máxima pode ser assim determinado pelo processo de produção escolhido. O passo do material pode finalmente ser congelado por uma reação de reticulação (polimerização), para que a cor do polímero de cristal líquido colestérico resultante (CLCP) não mais dependa de fatores externos.

5 Para obter este efeito, o material de cristal líquido colestérico monomérico ou oligomérico é feito de modo a conter grupos reativos, tais como resíduos acrilato e/ou metacrilato, que podem sofrer uma reação de reticulação sob a influência de radiação UV na presença de um fotoiniciador adequado. Portanto, o congelamento do passo do precursor de CLCP ori-
10 entado adequado pode ser feito simplesmente por uma exposição à luz UV (cura com UV).

 Além de uma cor de reflexão determinada, o polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) também mostra uma variação mais ou menos pronunciada da cor dependente do ângulo de visão ('desvio de cor'). Os
15 filmes e pigmentos feitos de CLCP são por este motivo usados como elementos de segurança em documentos de valor e de identidade, porque o referido efeito desvio de cor não pode ser reproduzido por máquinas fotocopiadoras. A faixa de reflexão dos materiais de CLCP é relativamente estreita e sua dependência do ângulo é dada por

$$20 \qquad \qquad \qquad \lambda_{\text{refl.}} = n \cdot p \cdot \cos(\alpha)$$

 onde $\lambda_{\text{refl.}}$ É o comprimento de onda de reflexão máxima; n é o índice de refração médio do material (da ordem de 1,5); p é o passo das hélices moleculares; e α é o ângulo de visão (Eberle et al., Liq. Cryst. 1989, Vol. 5, No 3, 907-916). Deduz-se desta fórmula que aumentar o ângulo de visão faz com
25 que o comprimento de onda de reflexão desvie para comprimentos de onda mais curtos.

 Inúmeras cores de reflexão diferentes podem ser realizadas com um mesmo material precursor de CLCP dado através da escolha apropriada das condições de fabricação. Além disto, o sentido (para a esquerda ou
30 para a direita) da reflexão também pode ser escolhido através da escolha apropriada do aditivo indutor de quiralidade no momento da fabricação do material. No entanto, no campo de pigmentos para impressão de seguran-

ça, um aumento do número de características fisicamente realizáveis é percebido como sendo uma vantagem, tendo em vista que possui inúmeras aplicações diferentes em documentos de segurança.

O número de respostas óticas diferentes realizáveis, i.e., 'cores' e 'desvios de cor', pode ser substancialmente aumentado se diferentes tipos de pigmentos de CLCP, com respostas óticas diferentes, forem combinados em uma mesma tinta. A produção de um elemento de segurança neste caso depende da disponibilidade de dois ou mais pigmentos diferentes, que são misturados nas proporções apropriadas para ter uma determinada aplicação em documentos de segurança.

Foi percebido que o nível de segurança do material de CLCP poderia ser ainda aumentado, se diferentes respostas óticas pudessem ser combinados em um mesmo pigmento físico, porque é muito mais fácil fazer uma tinta compreendendo uma mistura de alguns pigmentos modulares com respostas óticas básicas (i.e., combinar as letras de um alfabeto) do que produzir um pigmento simples que combina respostas óticas básicas em uma resposta mais completa (i.e., encontrar uma determinada palavra). Considerando que o primeiro pode ser feito essencialmente em qualquer loja de impressão, se os pigmentos básicos estiverem disponíveis, o último só pode ser feito na fábrica de pigmentos, e por conseguinte permite um controle perfeito da cadeia de suprimento de pigmentos.

Multicamadas poliméricas colestéricas, compostas de monocamadas laminadas, já foram descritas por Dobrusskin et al. no documento WO 95/08786. Esse documento apresenta um material colorido compreendendo uma lâmina de polímero de cristal líquido quirais alinhado (CLCP) de um primeiro tipo, e uma lâmina de polímero de cristal líquido quirais alinhado (CLCP) de um segundo tipo, cada lâmina sendo refletora para luz em uma respectiva faixa de comprimentos de onda quando vista a um ângulo dado, e sendo sólido à temperatura ambiente.

Para preparar o material colorido do documento WO 95/08786, o precursor de CLCP de uma primeira camada L1 é misturado com um fotoiniciador e espalhado sobre uma folha carreadora flexível S a uma primeira

temperatura T1, deixando o precursor de CLCP alinhar para formar uma primeira cor. O precursor de CLCP é então reticulado por exposição da camada à radiação UV à referida primeira temperatura T1. Uma segunda camada L2 é preparada da mesma maneira e espalhada sobre a primeira camada L1 a uma segunda temperatura T2, deixando o precursor de CLCP alinhar para formar uma segunda cor, e o precursor de CLCP é reticulado por exposição da camada à radiação UV à referida segunda temperatura T2. É descrita uma modalidade com uma primeira camada desviando do infravermelho para o vermelho, e uma segunda camada desviando do azul para o ultravioleta, resultando em um dispositivo cuja cor desvia do azul para o vermelho quando se muda a visão da ortogonal para a tangencial.

O material de camada dupla do documento WO 95/08786 tem, no entanto, a importante desvantagem de não poder ser triturado para produzir um pigmento. A produção de pigmento de CLCP compreende o desprendimento da camada colestérica polimerizada da folha carreadora, seguido de trituração da mesma até o tamanho de um pigmento, adequado para uso em tintas e composições de revestimento, usando métodos conhecidos pelo especialista na técnica. O material de camada dupla do documento WO 95/08786 não suporta o processo de trituração, dessa maneira decompondo (deslaminando) em suas camadas individuais mediante seu desprendimento da folha carreadora, ou pelo menos sob a influência da grande entrada de energia no moinho de jatos, ao invés de se comportar como uma única camada sólida durante todo o processo. Usando o processo e os materiais descritos no documento WO 95/08786, não é portanto possível preparar pigmentos com propriedades óticas específicas a partir de multicamadas colestéricas.

No documento US 2005/266158, estão descritos corpos de cristal líquido tais como filmes óticos ou polarizadores reflexivos. Pigmentos não são contemplados na referida referência. Os referidos filmes óticos são feitos de modo a conter até três camadas óticas diferentes fisicamente geradas a partir de um único revestimento sobre um substrato, submetendo-se o referido a uma sequência de etapas de etapas de evaporação de solvente

e cura com UV. Devido à necessidade de evaporação do solvente, o processo do documento US 2005/266158 no entanto não é muito adequado para produção industrial, por motivos de saúde, segurança e ambientais.

Constitui o objetivo da presente invenção superar as desvantagens da técnica anterior e oferecer pigmentos tendo propriedades óticas específicas, até hoje não disponíveis.

Sumário da Invenção

O objetivo acima foi resolvido de acordo com a presente invenção por uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico, onde pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico que diferem em pelo menos uma propriedade ótica são dispostas uma sobre a outra, caracterizada pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas intercadas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna e que pode ter uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico.

De acordo com a presente invenção, foi descoberto que tal pilha de multicamadas pode ser fragmentada para dar pigmentos sem qualquer deterioração de sua estrutura interna, permitindo assim a preparação de pigmentos com propriedades óticas vantajosas, até hoje não disponíveis.

De acordo com a presente invenção são fornecidos novos materiais multicamadas colestéricas, assim como pigmentos produzidos a partir dos mesmos, os referidos materiais sendo capazes de apresentar propriedades óticas vantajosas, até hoje não disponíveis, tais como alta luminosidade e variação de cor dependente do ângulo de visão (efeito desvio de cor), assim propriedades de reflexão particulares, tais como uma variação de cor de um comprimento de onda curto para um comprimento de onda comprido quando se muda da visão ortogonal para a oblíqua, ou um percurso extremamente longo do espaço de cor em resposta a uma mudança do ângulo de visão. De acordo com a presente invenção, as referidas proprie-

dades óticas podem ser reguladas de forma muito precisa.

De acordo com a presente invenção, foi descoberto que os pigmentos multicamadas de CLCP descritos acima podem ser obtidos através de uma escolha particular das condições de processo durante a produção de um material multicamadas, proporcionando resistência à deslaminagem mecânica.

Para evitar uma deslaminagem mecânica do pigmento composto feito de camadas individuais, foi descoberta uma exigência obrigatória para proporcionar uma quantidade suficiente de reticulação química entre as referidas camadas individuais (reticulação intercamadas). Os materiais da técnica anterior, por exemplo aquele produzido de acordo com o documento WO 95/08786 não tem reticulação intercamadas suficiente, porque as funcionalidades reativas em cada camada individual do referido material são completamente polimerizadas antes de a camada seguinte ser depositada sobre ela. Portanto, nos materiais do documento WO 95/08786, a adesão intercamadas só é obtida através de forças mecânicas e de forças de Van-der-Waals, e não através de ligação química.

A propriedade ótica diferente é de preferência um comprimento de onda de reflexão máxima e/ou um estado de polarização circular. Ela também pode, entretanto, compreender propriedades de absorção ótica ou luminescência, tal como pode ser obtido através da mistura de corantes, pigmentos ou compostos luminescentes a uma das camadas de CLCP da multicamada.

Além disso, a multicamada pode conter aditivos tendo propriedades não-óticas, tais como partículas magnéticas, partículas ressonantes de rádio-frequência ou marcadores forenses.

De acordo com uma primeira modalidade da presente invenção, a reticulação intercamadas é obtida através de uma cura escalonada (polimerização), da maneira descrita a seguir:

- Uma primeira camada L1 é aplicada sobre uma folha transportadora flexível de maneira conhecida pelo especialista na técnica, mas o filme aplicado é apenas parcialmente curado. Tipicamente, a camada é sufi-

cientemente curada para congelar o passo do material de CLCP, embora ainda mantendo uma fração dos grupos reativos originalmente presentes suficiente para subsequente reticulação com a segunda camada L2 aplicada sobre a mesma. A referida cura parcial pode ser obtida através de uma ir-
5 radiação com baixa dose de UV controlada, e/ou, de preferência, através do uso de uma quantidade menor que a necessária de fotoiniciador na composição de precursor da camada L1.

- Em um segundo passe, uma segunda camada L2 é aplicada sobre a camada L1, e todo o conjunto é agora completamente curado. A
10 cura completa pode ser obtida por exaustiva irradiação com UV, de preferência em conjunto com o uso de uma quantidade maior que a necessária de fotoiniciador na composição de precursor da camada L2.

- Se necessário, passes adicionais, para depositar camadas adicionais do primeiro revestimento do tipo parcialmente curado (L1a, L1b,
15 L1c,...), podem ser inseridos antes da aplicação da camada L2.

O produto resultante deste processo comporta-se mecanicamente como uma única camada sólida de polímero (corpo sólido único), que opticamente apresenta as características de reflexão combinadas de todas as camadas individuais de que é composta (como será descrito mais adiante
20 em maiores detalhes em relação à modalidade preferida da Fig. 6).

O produto resultante é ainda caracterizado pelo fato de ter uma variação abrupta do passo do cristal líquido colestérico na interface entre as camadas individuais tendo propriedades óticas diferentes. Esta variação abrupta é um aspecto distintivo dos produtos de acordo com a presente invenção, e é vista na evolução do passo do cristal líquido colestérico através
25 da multicamada (como será descrito mais adiante em maiores detalhes em relação à modalidade preferida da Fig. 3); o referido passo, que é responsável pelas propriedades de interferência ótica (comprimento de onda de reflexão) do material colestérico, notavelmente se altera abruptamente na interface das camadas dos presentes produtos. Por exemplo, na modalidade
30 preferida da Fig. 3, existe um primeiro passo de cerca de 200 nanômetros na parte esquerda da camada, e um segundo passo de cerca de 130 nanô-

metros na parte direita da camada. A variação do referido primeiro passo para o referido segundo passo ocorre a uma altura de menos de um passo, de modo que não é observado nenhum passo intermediário.

Portanto, de acordo com a presente invenção, o termo "variação
5 abrupta do passo do cristal líquido colestérico" é definido como uma variação do passo do cristal líquido colestérico na interface entre as camadas óticas individuais do corpo da presente invenção, de um primeiro valor de passo do cristal líquido colestérico que é constante em toda a primeira camada ótica na referida interface, para um segundo valor de passo do cristal
10 líquido colestérico que é constante em toda a segunda camada ótica na referida interface, a referida variação ocorrendo a uma altura de menos de um passo, de modo que não é observado nenhum passo intermediário.

A constância do passo colestérico em toda a camada ótica pode, por exemplo, ser determinada estatisticamente a partir da ausência de
15 uma inclinação na regressão linear da altura do passo p contra o número de passos n , de acordo com $p = a \cdot n + b$. Se a inclinação (a) determinada experimentalmente for maior que três vezes seu desvio padrão sigma (σ), então é 99,7% certo que ela não é zero, i.e., que o passo não é constante. Do contrário, pode-se presumir que o passo é constante.

20 Esta variação escalonada e abrupta do passo do cristal líquido no limite da camada ótica é uma consequência do processo de produção particular resultante nos produtos da presente invenção, e contrasta com os produtos do documento US 2005/0266158 A1, que são feitos de modo a conter até três camadas óticas diferentes geradas fisicamente a partir de um
25 único revestimento sobre um substrato, submetendo-se o revestimento a uma sequência de etapas de evaporação do solvente e cura com UV. O referido processo notavelmente não é capaz de produzir variações abruptas de passo. Ao contrário, é obtida uma variação de passo mais ou menos gradual através da camada de polímero de cristal líquido, que é facilmente
30 visualizada por um micrografo eletrônico de varredura.

Como uma consequência da fabricação, a textura colestérica dos produtos da presente invenção tem um primeiro valor de passe constan-

te (dentro das flutuações estatísticas), correspondente a um primeiro comprimento de onda de reflexão, através de toda a espessura de uma primeira camada ótica, seguido de um segundo valor de passe constante (dentro das flutuações estatísticas), correspondente a um segundo comprimento de onda de reflexão, através de toda a espessura de uma segunda camada ótica etc. Eles são definidos, níveis do tipo degrau do valor de passo colestérico, e não há variações gradativas como nos produtos de acordo com o documento US 2005/0266158.

Na presente invenção, a primeira etapa de polimerização é conduzida de modo a deixar grupos reativos suficientes, que podem sofrer reações de reticulação com as camadas vizinhas durante as etapas de polimerização subsequentes. O resultado é um filme de polímero totalmente reticulado, no qual não se encontra presente qualquer limite de fase.

Em uma maneira alternativa de realizar a estrutura de camada dupla ou multicamadas da invenção, revestimentos sequenciais das composições de precursor de cristal líquido colestérico correspondentes são aplicadas em um único passe sobre uma folha carreadora flexível. As composições são aplicadas ao carreador no estado fundido via estações de revestimento em linha, e o revestimento respectivamente aplicado é imediatamente resfriado, para congelar a mistura de cristais líquidos no local e para evitar sua mistura com a camada de revestimento seguinte, aplicada sobre a mesma. A orientação e a cura (polimerização) da camada composta inteira é feita imediatamente (cura conjunta) em uma estação de cura final. As espessuras das camadas individuais são como na primeira modalidade e serão descritas mais detalhadamente abaixo.

Em uma variante das modalidades dadas de cura escalonada e conjunta, o revestimento é feito usando soluções dos materiais precursores de monômero de CLCP em um solvente orgânico ou em uma mistura de solventes (revestimento por via úmida), por meio do que o solvente é evaporado (secado) depois de cada operação de revestimento.

Em uma outra variante das modalidades dadas, uma tela contínua de material termicamente resistentes (por exemplo aço, alumínio etc.) é

usada como o carreador para o revestimento. Isto possibilita o processamento de precursores de CLCP tendo sua fase cristalina líquida a temperaturas variando até 400°C.

5 Os precursores de CLCP depositados em qualquer uma das modalidades dadas podem ser protegidos por uma folha de cobertura de PET ou qualquer outro material adequado, para excluir o oxigênio do ar durante a etapa de cura. A folha de cobertura deve ser suficientemente delgada e de material apropriado, para não absorver a radiação UV usada para a cura.

10 A cura do polímero pode ser realizada em condições inertes (i.e., em um gás inerte tal como nitrogênio, dióxido de carbono ou argônio); isto é particularmente necessário no caso de cura com feixe eletrônico, para prevenir reações de oxidação. No caso de condições inertes, uma folha de cobertura não é mais necessária para a exclusão de oxigênio.

15 Por conseguinte, os processos de acordo com a presente invenção para fazer a multicamada de CLCP acima envolvem uma deposição sequencial de pelo menos duas camadas de revestimento de material precursor do monômero de CLCP compreendendo grupos reticuláveis, uma sobre a outra e sobre um substrato carreador flexível, seguida de cura completa
20 de todo o conjunto, para reticular substancialmente todos os grupos reticuláveis no revestimento inteiro para formar um corpo sólido mecanicamente único que tem uma variação abrupta do passo de cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico. Os processos alternativos diferem pelo fato de que
25 de acordo com a primeira variante cada camada de revestimento de CLCP, depois da deposição, é orientada e parcialmente curada de modo a deixar uma quantidade de grupos reticuláveis na camada que é suficiente para reticulação química com a camada de revestimento adjacente para formar um corpo sólido mecanicamente único e que pode ter uma variação abrupta de
30 passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico. Por outro lado, de acordo com uma segunda variante, cada camada de revestimento de

CLCP, depois da deposição, é congelada ou secada por evaporação. De acordo com a segunda variante, a orientação das camadas de revestimento de CLCP é realizada depois da deposição de todas as camadas de revestimento temperando-se todo o conjunto antes da etapa de cura completa de todo o conjunto.

Além das diferentes cores e desvios de cor, várias outras características óticas podem ser produzidas no material de CLCP da presente invenção, que são invisíveis ao olho humano nu, e que só podem ser evidenciadas com a ajuda de um instrumento apropriado.

Reflexão espectral de faixa estreita é uma característica intrínseca de materiais de CLCP com passo altamente regular, e a técnica anterior dedicou grande esforço para ampliar a largura da faixa de reflexão espectral de pigmentos de CLCP, com a finalidade de obter cores de reflexão mais brilhantes, e portanto um pigmento mais atraente. A largura da faixa de reflexão espectral dos materiais de CLCP pode ser aumentada introduzindo-se uma variação de passo aleatória ou progressiva através de manipulações apropriadas durante o processo de fabricação. Isto foi possível pela vez com os ensinamentos da presente invenção.

O processo e os materiais da presente invenção permitem uma produção mais precisa do perfil de reflexão espectral de um determinado CLCP, porque o referido perfil pode agora ser composto com precisão por superposição de um número apropriado de camadas tendo cada uma seu perfil de reflexão de faixa estreita característico em um comprimento de onda preestabelecido. Esta característica permite codificar um pigmento com um aspecto espectral de faixa estreita invisível, que não aparece como um aspecto visível, mas que pode ser evidenciado com a ajuda de um espectrômetro ou de um dispositivo de filtro ótico particular.

O fato de a luz refletida de um CLCP ser polarizada de forma circular pode ser usado como um outro elemento de segurança. O sentido desta polarização circular é principalmente determinado através do processo de produção. O sentido da polarização circular pode ser escolhido individualmente para cada camada do CLCP multicamadas da presente invenção, e

o sentido de polarização pode ser evidenciado com a ajuda de um filtro de polarização correspondente. É portanto possível dar à qualquer camada do CLCP multicamadas uma cor de reflexão de faixa estreita individual, e um sentido de polarização individual.

5 A folha multicamada de acordo com a invenção pode ser usada para muitos tipos de aplicações de segurança e decorativas. Ela é de preferência usada como um laminado para fios de segurança, ou na forma de um elemento de segurança em folha, semelhante a um holograma ou a um Kinigram®, para proteger notas de dinheiro, certificados ou outros documentos de valor ou de identidade.

Mais preferivelmente, a folha multicamada da presente invenção é transformada em um pigmento para uso em tintas e composições de revestimento, para todo tipo de aplicações de revestimento de segurança e de revestimento decorativo, tais como tintas de segurança para documentos de valor e de identidade, tintas para aplicação de impressão artística e comercial, tintas para revestimentos decorativos, assim como artigos cosméticos (esmaltes de unha, maquilagem etc.) de todo tipo. Para tanto, o pigmento pode ser incorporado na massa de artigos plásticos de todo tipo.

Descrição Detalhada

20 A pilha multicamada da presente invenção é feita a partir de composições de CLCP que em geral são conhecidas pela especialista na técnica.

As composições preferidas do CLCP da presente invenção compreendem (percentagens em peso (% em peso) referem-se ao teor de sólidos totais):

A) 20 – 99,5 % em peso, de preferência 60 – 99 % em peso de pelo menos um ou vários compostos tridimensionalmente reticuláveis da fórmula geral média (1)



30 onde

Y^1 , Y^2 são iguais ou diferentes, e representam grupos polimerizáveis tais como acrilato, metacrilato, epóxi, isocianato, hidróxi, éter vinílico,

ou resíduos vinil;

A^1 , A^2 são resíduos iguais ou diferentes da fórmula geral C_nH_{2n} , onde n é um inteiro entre 0 e 20, e onde um ou vários grupos metileno podem ser substituídos por um átomo de oxigênio;

5 M^1 tem a fórmula geral $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-X^3-R^4-$;

onde

R^1 a R^4 são resíduos bivalentes iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em $-O-$, $-COO-$, $-COHN-$, $-CO-$, $-S-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-N=N(O)-$, e uma ligação C-C; e onde $R^2-X^2-R^3$ ou R^2-X^2 ou $R^2-X^2-R^3-$
10 X^3 também podem ser uma ligação C-C;

X^1 a X^3 são resíduos iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em 1, 4-fenileno; 1,4-ciclohexileno; heteroarilenos tendo 6 a 10 átomos no núcleo aril e 1 a 3 heteroátomos do grupo que consiste em O, N e S, e contendo substituintes B^1 , B^2 e/ou B^3 ; cicloalquilenos tendo 3 a 10
15 átomos de carbono e contendo substituintes B^1 , B^2 e/ou B^3 ;

onde

B^1 a B^3 são substituintes iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em hidrogênio, C_1-C_{20} -alquil, C_1-C_{20} -alcóxi, C_1-C_{20} -alquiltio, C_1-C_{20} -alquilcarbonil, C_1-C_{20} -alcoxycarbonil, C_1-C_{20} -alquiltiocarbonil, $-OH$, $-F$,
20 $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formil, acetil, assim como resíduos alquil-, alcóxi-, ou alquiltio-com 1 a 20 átomos de carbono tendo uma cadeia interrompida por oxigênio de éter, enxofre de tioéter ou grupos éster;

B) 0,5 a 80 % em peso, de preferência 3 a 40 % em peso de pelo menos um composto quiral da fórmula geral média (2)

25 $V^1-A^1-W^1-Z-W^2-A^2-V^2$ (2)

onde

V^1 , V^2 são iguais ou diferentes e representam um dos seguintes resíduos: acrilato, metacrilato, epóxi, éter vinílico, vinil, isocianato, C_1-C_{20} -alquil, C_1-C_{20} -alcóxi, C_1-C_{20} -alquiltio, C_1-C_{20} -alquilcarbonil, C_1-C_{20} -alcoxycarbonil, C_1-C_{20} -alquiltiocarbonil, $-OH$, $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-CN$, $-NO_2$, formil, acetil,
30 assim como resíduos alquil-, alcóxi-, ou alquiltio- com 1 a 20 átomos de carbono tendo uma cadeia interrompida por oxigênio de éter, enxofre de tioéter

ou grupos éster, ou um resíduo colesterol;

A^1, A^2 são como indicado acima;

W^1, W^2 têm a fórmula geral $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-$,

onde

- 5 R^1, R^2, R^3 são como indicado acima, e onde R^2 ou R^2-X^2 ou $X^1-R^2-X^2-R^3$ também podem ser uma ligação C-C;

X^1, X^2 são como indicado acima;

- Z é um resíduo quiral divalente escolhido do grupo que consiste em dianidro-hexitos (como por exemplo isossorbida or isisomanida), hexoses, pentoses, derivados binaftílicos, derivados bifenílicos, derivados de ácido tartárico, e opcionalmente glicóis ativos, e uma ligação C-C no caso em que V^1 ou V^2 é um resíduo colesterol.
- 10

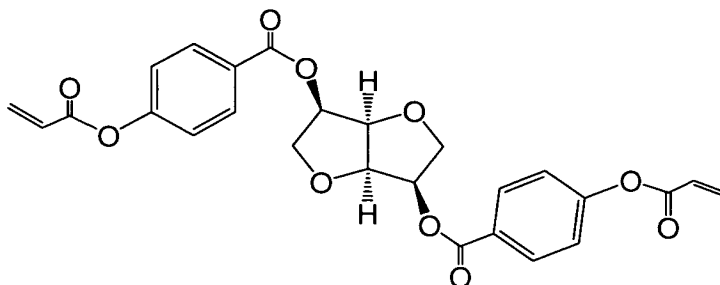
- Essas composições já são conhecidas e estão descritas na literatura junto com métodos para sua fabricação, por exemplo no documento EP 1 149 823 ou EP 1 046 692.
- 15

De acordo com a presente invenção, misturas de cristais líquidos (LC) especialmente preferidas são misturas à base dos seguintes componentes:

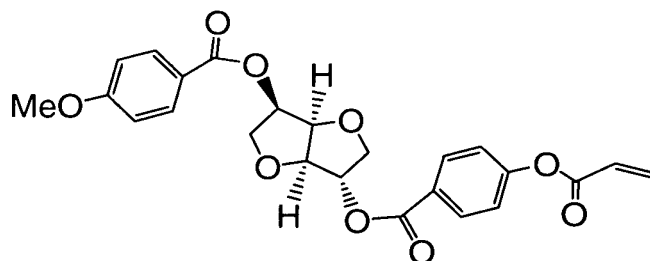
- Como componente A): um componente principal nemático hidroquinona-bis-[4-(4-acriloilbutoxi)-benzoato], (obtido de acordo com Broer, D.J., Mol, G.N., Challa, G.; Makromol. Chem. 1991, 192, 59).
- 20

Como componente B): um dos seguintes componentes quirais:

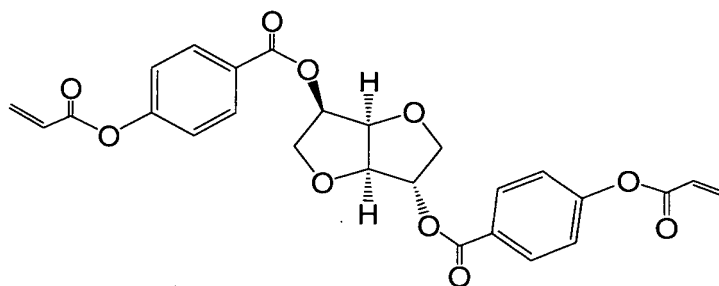
- a) DiABIm (Di-2,5-[(4'-acriloiloxi)-benzoil]-isomanida, obtida de acordo com o documento EP 1 149 823, exemplo 13)



- b) AnABIs (2-[4-(acriloiloxi)-benzoil]-5-(4-metoxibenzoil)-isossorbida, obtida de acordo com o documento EP 1 046 692, exemplo 3)
- 25



c) DiABIs (Di-2,5-[4-(acrilóiloxi)-benzoil]-isossorbida, obtida de acordo com o documento EP 1 046 692, exemplo 4)

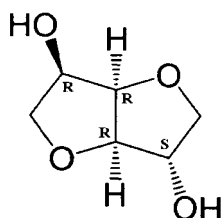


Um outro componente B preferido é éster de colesterol de ácido metacrílico (obtido de acordo com De Visser et al., J. Polym. Sci., A 1(9), 1893 (1971)).

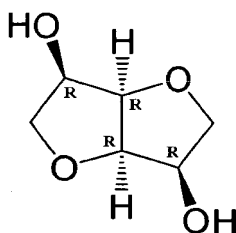
O sentido da polarização circular do CLCP pode ser escolhido através de uma escolha apropriado do componente opticamente ativo B) mencionado acima, especialmente o resíduo quiral divalente Z que é escolhido do grupo que consiste em dianidro-hexitos como por exemplo isossorbida ou isomanida), hexoses, pentoses, derivados binaftílicos, derivados bifenílicos, derivados de ácido tartárico, e opcionalmente glicóis ativos, e uma ligação C-C no caso em que V^1 ou V^2 é um resíduo colesterol, ao passo que, por exemplo o uso de um derivado de isossorbida produz uma reflexão polarizada circular exclusivamente para a direita, o uso de derivados contendo colesterol ou de isisomanida leva a uma reflexão polarizada circular exclusivamente para a esquerda.

Resíduos divalentes preferidos de acordo com a presente invenção são:

a) Isossorbida:



b) Isomanida :



As diferentes composições realizáveis distinguem-se umas das outras essencialmente por um teor diferente de componente B), por cuja concentração a cor de reflexão máxima do CLCP (i.e., o passo colestérico) pode ser definida.

Com o teor variável de componente B), a concentração ótima do fotoiniciador necessário para a polimerização também varia; as concentrações úteis estando entre 0,00% e 5%, de preferência entre 0,25% e 2% para a primeira etapa de irradiação com uma baixa dose de UV, e entre 0,5% e 7%, de preferência entre 1% e 4% para a segunda etapa de irradiação com uma alta dose de UV.

As faixas de concentração do fotoiniciador nas camadas individuais, assim como as respectivas doses do agente de cura (radiação UV, feixe eletrônico etc.) podem diferir até certo ponto dos valores apresentados neste relatório; o especialista na técnica, no entanto, vai preservar o princípio geral da presente invenção, i.e., fornecer uma quantidade suficiente de grupos não reagidos (vivos) em cada camada, que podem sofrer as reações de reticulação intercadas necessárias em uma etapa de cura subsequente ou na etapa de cura final. Do ponto de vista industrial, a cura por radiação UV mostrou ser a opção mais prática.

O processo para fazer uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP, que

diferem em pelo menos uma densidade ótica, são dispostas uma sobre a outra, compreende as etapas de

- a) depositar uma primeira camada de revestimento L_1 de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre um substrato carreador flexível;
- b) orientar o revestimento de CLCP;
- c) curar parcialmente a camada orientada da etapa a), de modo a deixar uma quantidade significativa de grupos reticuláveis na camada;
- d) opcionalmente repetir as etapas a) a c) um número de vezes escolhido, para depositar, orientar e curar parcialmente as camadas adicionais $L_2 \dots L_{n-1}$ de material precursor do monômero de CLCP compreendendo grupos reticuláveis sobre o revestimento anterior;
- e) depositar uma última camada de revestimento L_n de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre o revestimento anterior;
- f) orientar o revestimento de CLCP;
- g) curar completamente todo o conjunto, para reticular essencialmente todos os grupos reticuláveis no revestimento inteiro;

o referido polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) sendo caracterizado pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna, i.e., sem deslaminção, e que pode ter uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico.

Um processo alternativo para fazer uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP, que diferem em pelo menos uma densidade ótica, são dispostas uma sobre a outra, compreende as etapas de

- a) depositar uma primeira camada de revestimento L_1 de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis,

sobre um substrato carreador flexível;

b) congelar ou secar por evaporação o revestimento de CLCP;

c) opcionalmente repetir as etapas a) e b) um número de vezes escolhido, para depositar camadas adicionais $L_2..L_{n-1}$ de material precursor do monômero de CLCP compreendendo grupos reticuláveis sobre o
5 revestimento anterior;

d) depositar uma última camada de revestimento L_n de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre o revestimento anterior;

10 e) congelar ou secar o revestimento de CLCP;

f) temperar todo o conjunto para orientar as camadas de CLCP depositadas

g) curar completamente todo o conjunto, para reticular essencialmente todos os grupos reticuláveis no revestimento inteiro;

15 o referido polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) sendo caracterizado pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna, i.e., sem deslaminação,
20 e que pode ter uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico.

Os revestimentos podem ser principalmente aplicados no estado fundido ou como soluções. A cura pode ser efetuada por radiação UV, de
25 preferência por radiação UV/A. A dose de radiação UV pode ser escolhida mais baixa para a primeira camada e mais alta para a última camada. A quantidade de fotoiniciador pode ser escolhida mais baixa na primeira camada e mais alta na última camada. A cura pode ser alternativamente efetuada por radiação de feixe eletrônico.

30 No contexto da presente invenção, a cura dos precursores de polímero é de preferência realizada por radiação UV, mas outros processos de cura conhecidos pelo especialista na técnica, tais como cura com feixe

eletrônico, cura ultra-sônica etc., podem vantajosamente substituir a cura com UV em determinadas aplicações. As doses típicas de UV variam entre 0,07 e 0,5 J/cm² de UV/A (medidas com o radiômetro UV-Powerpuk da empresa Eltosch, Hamburg, Alemanha).

5 De acordo com uma primeira modalidade, e usando processos de revestimento conhecidos pelo especialista na técnica, tais como revestimento por lâmina dourador ou revestimento por rolo, um carreador flexível, por exemplo um filme de PET ou uma borracha contínua, plástico, ou correia metálica, é revestido com uma primeira camada de uma mistura de precur-
10 sores colestéricos, criada para produzir uma primeira propriedade ótica predeterminada, de preferência uma cor de reflexão (máximo de reflexão espectral). A mistura de precursores colestéricos compreende uma pequena quantidade de fotoiniciador (na faixa de 0 a 0,5%, de preferência na faixa de 0 a 0,25%). A polimerização subsequente é realizada usando uma baixa
15 dose de radiação UV (0,03 a 0,3 J/cm², de preferência 0,05 a 0,15 J/cm²), e leva a um filme colestérico polimérico que ainda contém grupos reativos ('vivos'), que tem propriedades de cor estáveis (passo congelado). A espessura média do primeiro revestimento varia entre 0,5 e 20 micrômetros, de preferência entre 1 e 10 micrômetros.

20 Se necessário, camadas intermediárias adicionais do mesmo tipo que a primeira camada, com propriedades óticas escolhidas individualmente, podem ser aplicadas sobre o revestimento obtido dessa maneira e endurecido; para cada camada intermediária, a quantidade de fotoiniciador e a dose da radiação UV de cura são mantidas baixas, como indicado para a
25 primeira camada. A espessura média desses revestimentos varia entre 0,5 e 20 micrômetros, de preferência entre 1 e 10 micrômetros.

Em uma etapa final, uma camada final de mistura de precursores de monômero colestérico, criada para produzir uma propriedade ótica predeterminada, de preferência uma cor de reflexão, cujo máximo de refle-
30 xão espectral de preferência difere por pelo menos 10 a 80 nm, de preferência por 30 a 50 nm em comprimento de onda, daquela do primeiro revestimento, é aplicada sobre os revestimentos já depositados. O revestimento

final compreende uma grande quantidade de fotoiniciador (na faixa de 0,2 a 3%, de preferência 1,75%), e a polimerização é realizada usando uma dose comparativamente alta de radiação UV (0,1 a 0,5 J/cm²). A espessura média do último revestimento varia entre 0,5 e 20 micrômetros, de preferência entre 1 e 10 micrômetros.

O filme de CLCP resultante é absolutamente resistente contra deslaminção e se comporta mecanicamente como uma camada única; i.e., nos processos de desprendimento e fragmentação subsequentes para fazer o pigmento, não foi observada qualquer separação da primeira e da segunda camadas. Isto foi confirmado por microfotografias eletrônicas de varredura, que não mostraram qualquer sinal de um limite de fase em toda a espessura do filme composto. A transição da primeira para a segunda camada só pode ser deduzida através do passo variável, ligeiramente visível, da estrutura colestérica.

Em uma segunda modalidade, um carreador flexível, por exemplo uma folha de PET (ou outro carreador adequado), é seqüencialmente revestida com diferentes fundentes de cristal líquido, de modo que uma primeira camada de um primeiro fundente é aplicada ao carreador por uma primeira estação de revestimento A (que pode ser uma lâmina doutor, um spray, ou um aparelho de revestimento de rolo). O revestimento é termicamente temperado (i.e., resfriado rapidamente abaixo do ponto de solidificação ou do ponto de transição de vidro da fase cristal líquido), e um segundo revestimento, criado para apresentar uma propriedade ótica, de preferência um máximo de reflexão que de preferência difere por pelo menos 20 nm no comprimento de onda do máximo de reflexão do primeiro revestimento, é aplicado sobre o primeiro revestimento no mesmo passe, i.e., sem reticulação da camada anteriormente aplicada, por uma segunda estação de revestimento B (que pode ser uma lâmina doutor, um spray, ou um aparelho de revestimento de rolo). O segundo revestimento é termicamente temperado da maneira indicada acima, e outros revestimentos podem ser aplicados, se necessário, por outras estações de revestimento C, D etc. no mesmo passe.

O revestimento múltiplo assim obtido é eventualmente coberto

com uma segunda folha de PET (ou outra folha de cobertura adequada) durante o mesmo passe, e passa para uma zona de têmpera, com T escolhida entre 30°C e 140°C, mais preferivelmente entre 90°C e 120°C, dependendo dos materiais usados, onde ele é levado de volta para o estado cristalino líquido, e onde todas as camadas revestimento anteriormente aplicadas adotam seus passos pré-programados específicos. O revestimento inteiro é então completamente reticulado (polimerizado) imediatamente, por aplicação de quantidade apropriada de radiação UV (ou radiação de feixe eletrônico, ou outros processos de cura conhecidos pelo especialista na técnica).

A referida folha de cobertura de PET, análoga à folha de substrato de PET, é usada para eliminar a influência do oxigênio do ar durante a reação de polimerização com UV sensível a oxigênio. A folha de cobertura é aplicada sobre o revestimento de CLCP, imediatamente depois da aplicação da última camada de CLCP, e antes do estágio de polimerização com UV.

O objetivo de usar uma folha de cobertura é duplo: de um lado a folha de cobertura ajuda a exclusão do oxigênio inibidor de polimerização, e do outro lado, ela serve para homogeneizar e orientar o revestimento.

O filme de CLCP polimerizado é destacado do carreador e da folha de cobertura através de uma operação de escamação, raspagem, escovação ou outra operação, como sabe o especialista na técnica. Os flocos de CLCP grosseiros resultantes são tratados para dar um pigmento usando operações de fragmentação conhecidas, tais como moagem com martelo, moinhos de impacto, de bolas ou de jato, e classificados por métodos de separação conhecidos tais como triagem e peneiração, para obter um pigmento com tamanho de partícula específico, tendo um valor d50 em uma faixa específica para a aplicação entre 5 e 5000 micrômetros.

Em uma variante desta modalidade, soluções de material precursor do monômero de CLCPs, criadas para produzir propriedades óticas diferentes tais como comprimentos de onda reflexão, são aplicadas como revestimento sobre uma folha carreador de PET flexível (ou outro carreador adequado), usando processos de revestimento conhecidos pelo especialista

na técnica (tais como revestimento por rolo, revestimento por lâmina dourada, revestimento por cortina etc.), e o solvente é evaporado depois de cada etapa de revestimento. O 'sanduíche' eventualmente resultante é coberto com uma segunda folha de PET (ou outra folha de cobertura adequada) e levado de volta para o estado cristalino líquido em uma zona de têmpera onde todas as camadas de revestimento anteriormente aplicadas adotam seus passos pré-programados específicos. O revestimento inteiro é então completamente reticulado (polimerizado) imediatamente por aplicação de uma quantidade apropriada de radiação UV (ou radiação de feixe eletrônico, assim como outros processos de cura conhecidos pelo especialista na técnica).

Em ainda uma outra modalidade, uma correia contínua de material termicamente resistente (por exemplo aço, alumínio etc.) é revestida várias vezes com fundentes ou soluções de precursores de CLCP, que são criados para produzir propriedades ópticamente diferentes, tais como comprimentos de onda de reflexão, polarização etc. Os revestimentos são processados da maneira indicada acima.

O uso de uma correia carreadora termicamente resistente permite processar precursores de polímero de cristal líquido tendo sua faixa cristalina líquida a temperaturas que vão até 400°C. Mais uma vez, a reação de reticulação é realizada de acordo com métodos conhecidos pelo especialista na técnica, tais como radiação UV ou cura com feixes eletrônicos. A uma temperatura mais alta, devem ser escolhidas condições inertes (exclusão de oxigênio), para prevenir deterioração oxidativa das funcionalidades reativas ou do produto. Gases inertes tais como nitrogênio, dióxido de carbono ou argônio são usados para levar a concentração de oxigênio para uma faixa entre 5 ppm e 1%, de preferência para uma faixa entre 10 e 100 ppm.

Quando se usam condições inertes na etapa de cura, uma folha de cobertura (segunda folha de PET) não é mais necessária para a exclusão de oxigênio, mesmo no caso de materiais sensíveis a oxigênio.

No caso de uma correia carreadora, o desprendimento da camada de CLCP do substrato também pode ser efetuado usando jatos de ar

de alta pressão, jatos de CO₂ sólido, processos de escovação etc.

A multicamada de CLCP da presente invenção é mais preferivelmente tratada para dar um pigmento usando um processo de acordo com a presente invenção. Para tanto, a multicamada é desprendida do carreador com a ajuda de equipamento apropriado, tal como uma unidade de escamação ou uma faca de escamação, resultando em flocos de CLCP grosseiros. Estes flocos são ainda fragmentados em pigmento de CLCP usando ferramentas apropriadas, tais como ferramentas de moagem ou de corte. O pigmento de CLCP é eventualmente classificado através de operações de triagem e peneiração.

O floco de pigmento produzido de acordo com a presente invenção tem uma espessura na faixa de 0,1 a 50 micrômetros e um diâmetro na faixa de 10 a 1000 micrômetros. Sub-faixas mais estreitas são escolhidas dentro destas faixas de acordo com a exigência específica de cada aplicação. Mais preferido é um pigmento tendo uma espessura de floco na faixa dentre 0,5 e 6 micrômetros e um diâmetro de floco na faixa de 1 a 200 micrômetros.

Uma partícula de pigmento obtida de acordo com a presente invenção se comporta mecanicamente como um corpo sólido único, mas opticamente apresenta as propriedades combinadas das camadas individuais das quais é composta. É portanto possível, usando o processo da presente invenção, produzir pigmento de CLCP tendo propriedades de reflexão e/ou outras propriedades óticas, que não pode ser produzido de acordo com a técnica anterior.

Digno de nota, pode ser produzido um desvio de cor incomum, por exemplo uma cor variando de verde para vermelho-violeta, ao passo que um CLCP convencional pode no máximo apresentar um percurso de cor de verde para azul.

Igualmente, pode ser produzida uma multicamada de CLCP onde as camadas individuais, tendo comprimentos de onda de reflexão diferentes, refletem luz de um sentido diferente de polarização circular. O filme resultante, assim como os pigmentos produzidos a partir do mesmo, apre-

sentam uma primeira cor ao olho nu, e uma segunda e uma terceira cores diferentes quando visto através de filtros de polarização circular para a esquerda ou para a direita, respectivamente.

O produto feito de acordo com a presente invenção é reconhecível sob microscopia eletrônica de varredura em sua variação abrupta do passo de cristal líquido colestérico através da interface da camada ótica (vide, por exemplo, a modalidade de acordo com a Fig. 3 discutida abaixo); o referido passo é principalmente responsável pelas propriedades de interferência ótica (comprimento de onda de reflexão) do material colestérico. Com referência à Fig. 3, existe um primeiro passo de cerca de 200 nanômetros de altura de passo na parte esquerda da camada, e um segundo passo de cerca de 130 nanômetros de altura de passo na parte direita da camada.

Os pigmentos de CLCP assim obtidos são usados em tintas de impressão, assim como em lacas e para a coloração em massa de materiais plásticos. Em particular, os pigmentos de acordo com a presente invenção podem ser formulados de modo a dar uma tinta de impressão para a impressão de marcas de segurança óticas, por exemplo em notas de dinheiro, documentos de valor, documentos de identidade, inscrições na receita federal, bilhetes de loteria e de transporte ou rótulos de segurança de produto, entre outros. As referidas marcas de segurança óticas apresentam a vantagem de mostrar, além do efeito de desvio de cor visível com variação do ângulo de visão, assim como um efeito de polarização circular invisível, que podem ser evidências com a ajuda de um instrumento correspondente.

Em uma modalidade particular de um elemento de segurança, uma primeira camada da multicamada de CLCP reflete uma primeira cor, por exemplo verde, de luz polarizada circular para a esquerda, e uma segunda camada da multicamada de CLCP reflete uma segunda cor, por exemplo vermelho, de luz polarizada circular para a direita. Haverá uma primeira cor visível mostrada pelo elemento de segurança ao olho nu, que é composta de duas reflexões, por exemplo verde e vermelho; a aparência resultante é amarela. Visto sob um filtro de polarização circular para a esquerda, no entanto, o mesmo elemento de segurança parecerá verde, e vis-

to sob um filtro de polarização circular para a direita, ele correspondentemente parecerá vermelho.

Os pigmentos da presente invenção são de preferência usados em tinta de impressão para processos "silk-screen", "flexo", e impressão por gravura; no entanto, processos "offset", fotogravura ("copperplate intaglio") e impressão tampográfica também são considerados.

Além de serem usados em tintas de impressão, os pigmentos da presente invenção também podem ter aplicação em lacas para revestimentos industriais e automotivos, assim como para artigos cosméticos e para coloração em massa de plásticos e bateladas mestres para a indústria plástica.

As multicamadas de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) de acordo com a presente invenção podem ser usadas para aplicações no campo de documentos de segurança, na indústria gráfica, em composições de revestimento, ou em produtos cosméticos.

Os pigmentos em floco de acordo com a presente invenção podem ser usados para aplicações no campo de documentos de segurança, na indústria gráfica, em composições de revestimento, para aplicações "in-mold", ou em produtos cosméticos.

A presente invenção também reivindica qualquer objeto que compreende os pigmentos em floco apresentados neste relatório. Os pigmentos em floco podem ser especialmente usados em tintas de impressão e em composições de revestimento, que em particular podem ser usadas para a proteção de documentos de segurança, tais como papel moeda, documentos de valor, documentos de identidade, inscrições na receita federal, cartões de acesso, bilhetes de transporte ou rótulos de segurança de produto.

O polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) multicamada da presente invenção, e os pigmentos produzidos a partir do mesmo, pode ainda ser usado em uma grande variedade de aplicações técnicas, de acordo com lista não limitativa a seguir: tintas automotivas, OEM e tintas de repintar; revestimentos por imersão (por exemplo para velas); coloração de plás-

ticos por dosificação ou compoundagem; aplicações "in-mold" (impressão em filmes PC, que são colocados sobre a superfície de peças plásticas tridimensionais); aplicações cosméticas tais como esmaltes de unha, sombra para os olhos, loções, rímel, maquiagem, cremes, pós, géis, géis para o
 5 cabelo etc.; revestimentos em pó; revestimentos industriais à base de água e de solvente; revestimentos para plásticos e metais; revestimentos em gel (por exemplo para barcos e iates); tintas de impressão (tintas para "silk screen", "flexo", gravura, fotogravura etc.); embalagens; aplicações de segurança tais como fios de segurança, marcas, rótulos de segurança de produ-
 10 to, lacres, marcas estampas a quente etc.; marcas de segurança em notas de dinheiro, vouchers, documentos de identidade, certificados, bilhetes (de transporte); tintas e revestimentos para produtos eletrônicos de consumo; tintas e revestimentos para equipamentos de esporte; tintas e revestimentos para móveis; tintas para vidro; tintas para arquitetura; iscas de pesca; mar-
 15 cas para identificação de produto; tintas aerossóis (do tipo faça você mesmo); sinais de trânsito; publicidade; marcas de segurança legíveis por máquina (cor + polarização); equipamento de recreação; vinis, couro artificial (assentos); decalques; revestimentos de aeronave.

A invenção será agora ilustrada com a ajuda de modalidades
 20 exemplificativas não limitativas e figuras:

Fig. 1 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura de um pigmento bicamada da presente invenção; incluindo anotações referentes às dimensões físicas típicas das partículas de pigmento.

Fig. 2 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura de
 25 algumas zonas de fratura típicas de um pigmento bicamada da presente invenção, com valores de espessura anotados. Deslaminação nos limites da camada não é visível.

Fig. 3 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura da
 30 borda de uma partícula do pigmento bicamada da presente invenção, ilustrando os seguintes fatos a) nenhum limite de fase (que seria visto como uma irregularidade de fratura) é visível entre as duas camadas, e b) estão presentes duas camadas com propriedades óticas diferentes. O passo heli-

coidal da estrutura colestérica é visível como passadas finas através da espessura do floco. Há uma variação abrupta nitidamente visível da densidade de passadas (correspondente a uma variação do passo helicoidal; cerca de 200 nanômetros na parte esquerda contra cerca de 130 nanômetros na parte direta da imagem) no meio do floco.

Fig. 4 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura de um floco de pigmento multicamada preparado de acordo com o processo da técnica anterior (Dobrussskin et al., WO 95/08786); este material apresenta limites de fase mecânica nitidamente definidos entre as diferentes subcamadas e tende a se decompor em suas lâminas individuais na zona de fratura.

Fig. 5 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura de uma vista mais de perto da zona de fratura do floco de pigmento da técnica anterior da Fig. 4: observa-se uma rutura regular nos limites das subcamadas individuais, ilustrando a fácil decomposição do floco em suas lâminas individuais sob esforço mecânico (preparação do pigmento, incorporação em tinta, impressão).

Fig. 6 mostra espectros de reflexão para um CLCP bicamada CLCP de acordo com a presente invenção, semelhante ao do exemplo nº 11 da tabela 1: (a) primeira camada depois da aplicação e cura parcial com UV; máximo de reflexão a cerca de 700 nm de comprimento de onda; (b) segunda camada depois da aplicação e cura parcial com UV; máximo de reflexão a cerca de 560 nm de comprimento de onda; (c) segunda camada sobre a primeira camada, depois de cura completa com UV; máximos de reflexão a cerca de 550 nm e 725 nm de comprimento de onda.

Fig. 7 mostra uma microfotografia eletrônica de varredura da borda de uma partícula de pigmento de 3 camadas feita de acordo com o processo da técnica anterior (US 2005/0266158 A1), ilustrando a variação gradativa de passo através da partícula.

Fig. 8 mostra o espectro de transmissão de uma partícula de pigmento de 3 camadas feita de acordo com o processo da técnica anterior (US 2005/0266158 A1), ilustrando a presença de três camadas óticas dis-

tintas (o espectro de reflexão correspondente pode ser inferido por uma inversão da curva).

Fig. 9 mostra a evolução da altura do passo através da borda de uma partícula de pigmento: a) de um pigmento feito de acordo com o processo da técnica anterior (US 2005/0266158 A1); e b) de um pigmento feito de acordo com a presente invenção.

Exemplos

Materiais de partida usados nos exemplo 1 a 15

Na síntese dos pigmentos dos exemplos 1 a 15, foram usados os seguintes materiais de partida. Na tabela 1 no final da seção de exemplos, está indicado por números em negrito qual componente foi usado em qual exemplo.

i) Componente principal nemático (Componente A na fórmula acima):

15 hidroquinona-bis-[4-(4-acriloilbutoxi)-benzoato], (1), (obtido de acordo com Broer, D.J., Mol, G.N., Challa, G.; Makromol. Chem. 1991, 192, 59)

ii) Componentes quirais (Componente B na fórmula acima):
AnABIs, 2-[4-(acriloiloxi)-benzoil]-5-(4-metoxibenzoil)-isossorbida, (2), (obtida de acordo com o documento EP 1 046 692, exemplo 3),

20 DiABIs, di-2,5-[4-(acriloiloxi)-benzoil]-isossorbida, (3), (obtida de acordo com o documento EP 1 046 692, exemplo 4),

DiABIm, di-2,5-[(4'-acriloiloxi)-benzoil]-isomanida, (4), (obtida de acordo com o documento EP 1 149 823, exemplo 13), ou éster de colesterol de ácido metacrílico (5), (obtido de acordo com De Visser et al., J. Polym. Sci., A 1(9),
25 1893 (1971)).

iii) Estabilizador de polimerização 2,6-di-t-butil-4-(dimetilamino-metil)-fenol (6) (Ethanox® 703, Ethyl Corp., Baton Rouge, LA 70801)

iv) fotoiniciador (7) Irgacure® 819 (Ciba Specialty Chemicals GmbH, Lampertsheim)

30 Síntese geral dos pigmentos dos exemplos 1 a 15

O componente principal nemático 1 e o respectivo composto quiral 2, 3, 4, ou 5, e cerca de 300 ppm do estabilizador 6 foram misturados,

de acordo com as proporções em peso dadas nos exemplos (em relação a 100 partes do componente principal), em um recipiente aquecível e derretidos até resultar um líquido límpido. O fundente foi homogeneizado com um agitador e por fim, o fotoiniciador 7 foi adicionado com agitação. A agitação
5 separada do fotoiniciador 7 como o último ingrediente, de acordo com as proporções em peso dadas nos exemplos, serviu para prevenir uma reticulação prematura termicamente induzida da mistura. As composições obtidas dessa maneira foram usadas como material para as camadas colestéricas a serem geradas sobre um substrato.

10 As quantidades dos compostos usados nos respectivos exemplos estão dadas na tabela 1.

As misturas LC, preparadas da maneira indicada acima, foram aplicadas como revestimento, de acordo com os processos apresentados, com a ajuda de um aparelho de revestimento de rolo sobre um substrato
15 carreador flexível e pré-temperado de polietileno-tereftalato (PET) na espessura de camada indicada na tabela 1 abaixo. As condições de revestimento e de cura para cada exemplo também estão indicadas na tabela 1 abaixo.

De um modo geral, em um processo de revestimento de dois estágios, como descrito acima, sobre um substrato, uma primeira camada
20 colestérica foi diretamente aplicada sobre o substrato de PET, e depois disso, uma segunda camada colestérica foi aplicada sobre a primeira camada. Depois de um determinado tempo de difusão, i.e., tempo de repouso do pacote bicamada em uma unidade de têmpera, todo o revestimento foi polimerizado com UV.

25 A espessura de camada de todas as camadas aplicadas foi controlada com base na quantidade usada de mistura LC por área revestida. Depois de terminado o revestimento, a espessura de camada foi verificada com a ajuda do instrumento medidor de espessura de camada Supramess (Mahr GmbH, D-37073 Göttingen). Os comprimentos de onda de reflexão
30 máxima foram obtidos dos espectros de transmissão das camadas individuais, com a ajuda do espectrômetro de UV/VIS (Modelo Lambda 19 da Perkin Elmer, Ueberlingen, Alemanha). Os valores obtidos estão resumidos na Ta-

bela 1 abaixo.

Para eliminar a influência do oxigênio do ar durante a reação de polimerização com UV sensível a oxigênio, foi usada uma folha de cobertura de PET, análoga à folha de substrato de PET. A folha de cobertura foi aplicada sobre o revestimento de CLCP, imediatamente depois da aplicação da última camada de CLCP, e antes do estágio de polimerização com UV.

Depois da aplicação de cada camada, o substrato revestido com CLCP e coberto com a folha de PET passou por um túnel de têmpera / orientação, onde ele foi exposto a uma temperatura na faixa entre 90°C e 125°C, usualmente cerca de 110°C. Devido ao comprimento constante desse túnel, o tempo para orientação do revestimento de cristal líquido é determinado pela velocidade de passagem. No final do túnel, a camada cristalina líquida orientada foi polimerizada por uma lâmpada UV de mercúrio (doses na faixa de 0,07 a 0,5 J/cm² de UV/A).

A primeira camada não foi completamente reticulada, usando uma dose reduzida de radiação UV e uma concentração mais baixa de fotoiniciador. A folha de cobertura foi removida, e o primeiro revestimento solidificado sobre o substrato de folha de PET foi revestido com uma segunda camada da mistura LC, tendo um comprimento de onda de reflexão diferente por pelo menos 20 nm daquele da primeira camada.

Depois da segunda operação de revestimento e da aplicação correspondente de uma folha de cobertura, todo o revestimento (i.e., a multicamada resultante) foi submetido a uma segunda polimerização com UV, usando uma dose de UV na faixa de 0,07 a 0,5 J/cm² de UV/A.

Depois disso, o 'sanduíche' resultante de substrato, camada dupla de CLCP e folha de cobertura foi separado, e a camada dupla de CLCP foi removida da folha de PET (substrato e/ou folha de cobertura) com a ajuda de uma faca. O material CLCP removido, presente na forma de flocos grosseiros, foi tratado para dar um pigmento por trituração em um moinho de jato de ar (da empresa Hikosawa-Alpine, Augsburg, Alemanha), seguido de triagem / peneiração, para produzir um pigmento de CLCP tendo um tamanho de partícula d50 entre 18 e 35 micrômetros. O tamanho de partícula

foi determinado com o analisador de tamanho de partícula HELOS (medida de dispersão em água) da empresa Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld. As Figuras 1, 2 e 3 mostram microfotografias eletrônicas de tal pigmento resultante.

5 A microfotografia eletrônica de varredura da borda partida de um filme de CLCP bicamada de acordo com a presente invenção (Fig. 2), ilustra os fatos de que a) nenhum limite de fase mecânica (que seria visto como uma dobra de fratura) é visível entre as duas camadas, e b) estão presentes duas camadas com propriedades óticas diferentes. O passo helicoidal da
10 estrutura colestérico é principalmente visível na microfotografia eletrônica como passadas finas através da espessura do filme. Há uma variação abrupta nitidamente visível da densidade de passadas (correspondente a uma variação do passo helicoidal) no meio do filme (Fig. 3: cerca de 200 nanômetros na parte esquerda contra cerca de 130 nanômetros na parte
15 direta da imagem). Os presentes materiais caracterizam-se por uma variação abrupta do referido passo helicoidal na interface de camadas óticas de propriedades diferentes; o passo variando de um primeiro para um segundo valor dentro de uma única altura de passo, de modo que não é observada nenhuma zona de passo intermediário.

20 Passadas visíveis por microscopia eletrônica, correspondentes à textura colestérica, não constituem uma estrutura de camada mecânica, no sentido de que haveriam camadas ao longo das quais o floco seria clivado; na verdade, este tipo de clivagem nunca foi observado nos presentes materiais. As passadas observadas devem-se a um efeito de carga eletrônica
25 diferencial do material colestérico ordenado, que pode ser produzido usando condições experimentais determinadas quando se tira a fotografia SEM.

 A título de comparação o pigmento multicamada preparado de acordo com o processo da técnica anterior (WO 95/08786) apresenta limites de fase mecânica nitidamente definidos entre as diferentes subcamadas e
30 tende a se decompor em suas lâminas individuais nessas zonas de fratura pré-configuradas, como mostrado pelas Fig. 4 e 5.

 A Figura 6 mostra espectros de reflexão de duas camadas de

CLCP individuais que diferem em seus máximos de reflexão (a, b), e um espectro de reflexão de uma camada dupla de CLCP correspondente (c) de acordo com a presente invenção, apresentando ambos os máximos de reflexão de (a) e (b).

5 Para mostrar a diferença entre o produto feito de acordo com o processo da presente invenção e o produto feito de acordo com o processo da técnica anterior (US 2005/0266158 A1, Pokorny et al.), a título comparativo foi produzida uma multicamada colestérica de acordo com Pokorny et al., através da aplicação de uma única camada líquida grossa compreendendo polímeros de CLC, monômeros de CLC e solvente. A camada assim
10 aplicada foi seqüencialmente submetida a i) uma primeira secagem por evaporação parcial, ii) uma primeira cura com UV parcial, iii) uma segunda secagem por evaporação completa, e iv) uma segunda cura com UV completa.

 A Fig. 7 mostra uma microfotografia eletrônica de uma seção
15 transversal da camada de CLCP resultante com oito micrômetros de espessura. Não há variação abrupta do passo do cristal líquido colestérico, mas um aumento gradual do passo, de baixo para cima, seguido de um ângulo pronunciado ("steeper"), mas também uma diminuição gradual do passo. O passo colestérico evolui suavemente através da camada; não há degraus
20 pronunciados.

 A Fig. 8 mostra o espectro de transmissão resultante, que é semelhante aos espectros relatados por Pokorny et al. (Fig. 16, 17 do documento US 2005/0266158 A1), e que indica a presença de três camadas óticas distintas.

25 Para ilustrar a diferença observada, as alturas de passo individuais através da multicamada foram medidas nas imagens SEM para a técnica anterior (Fig. 7) e para a presente invenção (Fig. 3).

 A Fig. 9a mostra o aumento e a diminuição graduais da altura de passo através da multicamada feita de acordo com Pokorny et al., a Fig. 9b
30 mostra a diminuição abrupta da altura de passo através da multicamada feita de acordo com a presente invenção. A variação do referido primeiro para o referido segundo passo ocorre substancialmente dentro de uma única altu-

ra de passo, de modo que não é observada nenhuma zona de altura de passo intermediária.

Do ponto de vista termodinâmico é evidente que um processo de evaporação parcial, tal como é usado no processo de Pokorny et al., pode produzir uma variação gradual da altura de passo, porque as condições não são homogêneas através da camada colestérica, se evaporação na superfície estiver envolvida. No processo de acordo com a presente invenção, não há evaporação de componentes voláteis envolvida, e as camadas de propriedades predeterminadas são aplicadas umas sobre as outras, o que produz uma variação abrupta de propriedades nos limites das camadas.

Tabela 1

Pigmentos de CLCP resultantes			Composição dos revestimentos 1 e 2							
Exemplo n°	Impressão cor visual dos pigmentos de CLCP na observação @ 90/45°	Máximos de reflexão [nm]		Máximo de reflexão	Espessura da camada [µm]	Dose de UV[%]	Velocidade de revestimento [m/min]	Fotoiniciador [% em peso]	Quantidade de composto quiral [% em peso]	Composto quiral
1	verde/	520/	Revestimento 1	532	2-3	60	40	1,95	8,2	2
	cinza prata	680	Revestimento 2	709	2-3	100	25	0,05	25,7	5
2	verde ouro/	500/	Revestimento 1	664	2-3	60	40	0,05	6,7	2
	magenta	640	Revestimento 2	504	2-3	100	30	1,95	8,2	2
3	Rosa ouro		Revestimento 1	655	2-3	60	40	0,05	6,44	2
			Revestimento 2	511	2-3	100	30	1,95	7,9	2
4	ouro/	520/	Revestimento 1	521	2-3	60	40	0,05	7,9	2
	turquesa	620	Revestimento 2	635	2-3	100	30	1,95	6,44	2
5	verde/	500/	Revestimento 1	693	2-3	60	40	0,05	6	2
	magenta	680	Revestimento 2	507	2-3	100	25	1,95	7,9	2

Tabela 1 -continuação-

Pigmentos de CLCP resultantes		Composição dos revestimentos 1 e 2								
Exemplo n°	Impressão de cor visual dos pigmentos de CLCP na ob- servação @ 90/45°	Máximos de refle- xão [nm]		Máximo de reflexão	Espessura da camada [µm]	Dose de UV[%]	Velocidade de revestimento [m/min]	Fotoiniciador [% em peso]	Quantidade de composto quiral [% em peso]	Composto quiral
6	Verde-cinza/ rosa	500/ 680	Revestimento 1	680	4	60	40	0,05	6	2
			Revestimento 2	502	2	100	25	1,95	7,9	2
7	verde/ violeta	510/ 690	Revestimento 1	696	3	60	40	0,05	6	2
			Revestimento 2	517	3	100	25	0,2	7,9	2
8	verde/ violeta	520/ 700	Revestimento 1	730	2-3	60	40	0,05	5,7	2
			Revestimento 2	519	2-3	100	30	0,2	7,6	2
9	verde/ violeta	540/ 700	Revestimento 1	769	3	60	40	0,05	5,4	2
			Revestimento 2	550	3	100	30	0,2	7,3	2
10	azul/ magenta	480/ 700	Revestimento 1	762	3	60	40	0,00	5,7	2
			Revestimento 2	478	3	100	30	0,2	7,6	2

Tabela 1 -continuação-

Pigmentos de CLCP resultantes			Composição dos revestimentos 1 e 2							
Exemplo n°	Impressão de cor visual dos pigmentos de CLCP na ob- servação @ 90/45°	Máximos de refle- xão [nm]		Máximo de reflexão	Espessura da camada [µm]	Dose de UV[%]	Velocidade de revestimento [m/min]	Fotoiniciador [% em peso]	Quantidade de composto quirai [% em peso]	Composto quirai
11	Verde ouro/ prata	540/	Revestimento 1	741	3	60	40	0,05	5,7	2
		700	Revestimento 2	549	3	100	30	0,2	7,6	2
12	verde/ rosa	520/	Revestimento 1	734	3	100	40	0,00	5,7	2
		>700	Revestimento 2	530	3	100	30	0,2	7,6	2
13	ouro/ azul	540/	Revestimento 1	546	3	100	40	0,00	7,6	2
		660	Revestimento 2	669	3	100	30	0,2	5,7	2
14	Azul / vermelho	420/	Revestimento 1	741	3	100	40	0,25	5,3	2
		>700	Revestimento 2	430	3	100	30	1,75	9	2
15	azul/ vermelho	420/	Revestimento 1	431	3	30	40	0,25	9,1	3
		>700	Revestimento 2	712	3	30	50	1,7	12,25	4

Os numerais dos compostos quirais referem-se aos numerais indicados no texto.

As doses requeridas de radiação UV/A foram da ordem de 0,3 J/cm² para os exemplos dados, correspondendo ao valor de 100% indicado da potência de UV. Os valores percentuais mais baixos na tabela referem-se a uma dose de UV/A correspondentemente mais baixa.

Produção de uma laca contendo pigmentos de acordo com a invenção

Os pigmentos de CLCP obtidos de acordo com o acima exposto foram agitados, a uma proporção em peso de 3%, dando uma composição de revestimento transparente (por exemplo "Tinted Clear Additive Deltron 941", PPG Industries, UK-Suffolk, IP14 2AD).

Revestimento de efeito sobre um suporte de papel usando pigmentos da presente invenção

A composição de revestimento de acordo com o exemplo anterior foi aplicada sobre um suporte de papel preto brilhante com a ajuda de um aparelho de revestimento de filme (da empresa Erichsen, D-58675 Hemer), com o qual foram usadas uma altura de vão de 180 micrômetros e uma velocidade de revestimento de 10mm por segundo. Depois de um tempo de secagem de 10 min à temperatura ambiente, os substratos revestidos foram secados por 1 hora a 80°C. Os espectros de reflexão das lacas secadas foram determinados com um colorímetro CM508/d da empresa Minolta (D-22923 Ahrensburg), e os comprimentos de onda de reflexão máxima correspondentes estão mencionados na tabela.

Efeito de polarização da modalidade do exemplo 15

O revestimento de efeito obtido da maneira descrita acima usando os pigmentos do exemplo 15 foi visualmente observado sob filtros de polarização circular para a esquerda e para a direita (que podem ser adquiridos, por exemplo na Schneider-Kreuznach, Bad Kreuznach, Alemanha). Sob o filtro de polarização circular para a esquerda, foi observada uma cor vermelho na visão ortogonal, ao passo que sob o filtro de polarização circular para a direita, foi observada uma cor azul na visão ortogonal. Na ausên-

cia de um filtro de polarização circular, foi observada uma cor azul-violeta na visão ortogonal, que foi ficando vermelha com a crescente obliquidade do ângulo de visão.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fazer uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP, que diferem em pelo menos uma densidade ótica, são dispostas uma sobre a
5 outra, o referido processo compreendendo as etapas de
- a) depositar uma primeira camada de revestimento L_1 de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre um substrato carreador flexível;
 - b) orientar o revestimento de CLCP;
 - 10 c) curar parcialmente a camada orientada da etapa a), de modo a deixar uma quantidade de grupos reticuláveis na camada para reticulação química intercamadas com a camada de revestimento adjacente através da rede de polímero;
 - d) opcionalmente repetir as etapas a) a c) um número de vezes
15 escolhido, para depositar, orientar e curar parcialmente as camadas adicionais $L_2..L_{n-1}$ de material precursor do monômero de CLCP compreendendo grupos reticuláveis sobre o revestimento anterior;
 - e) depositar uma última camada de revestimento L_n de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, so-
20 bre o revestimento anterior;
 - f) orientar o revestimento de CLCP;
 - g) curar completamente todo o conjunto, para reticular essencialmente todos os grupos reticuláveis no revestimento inteiro e para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar
25 um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna.
2. Processo para fazer uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP, que diferem em pelo menos uma densidade ótica, são dispostas uma sobre a
30 outra, compreendendo as etapas de
- a) depositar uma primeira camada de revestimento L_1 de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre um substrato carreador flexível;

- b) congelar ou secar por evaporação o revestimento de CLCP;
- c) opcionalmente repetir as etapas a) e b) um número de vezes escolhido, para depositar camadas adicionais $L_2..L_{n-1}$ de material precursor do monômero de CLCP compreendendo grupos reticuláveis sobre o revestimento anterior;
- 5 d) depositar uma última camada de revestimento L_n de material precursor do monômero de CLCP, compreendendo grupos reticuláveis, sobre o revestimento anterior;
- e) congelar ou secar o revestimento de CLCP;
- 10 f) temperar todo o conjunto para orientar as camadas de CLCP depositadas
- g) curar completamente todo o conjunto, para reticular essencialmente todos os grupos reticuláveis no revestimento inteiro e para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar
- 15 um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, onde as referidas camadas de revestimento são aplicadas a partir do estado fundido.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, onde as referidas camadas de revestimento são aplicadas a partir de soluções.
- 20 5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, onde a referida cura é efetuada por radiação UV, de preferência por radiação UV/A.
6. Processo de acordo com a reivindicação 5, onde a dose de radiação UV é escolhida mais baixa para a primeira camada e mais alta para a última camada.
- 25 7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, onde a quantidade de fotoiniciador compreendido no referido material precursor de CPLC é mais baixa na primeira camada e mais alta na última camada.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, onde
- 30 a cura é efetuada por radiação de feixes de elétrons.
9. Multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), em particular obtenível por um processo de acordo com uma das reivindica-

ções 1 a 8, onde pelo menos duas camadas de CLCP que diferem em pelo menos uma propriedade ótica são dispostas uma sobre a outra, caracterizada pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas intercadas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmentado para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna, e que tem uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico.

10. Multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) de acordo com a reivindicação 9, onde o referido CLCP compreende os componentes A) e B), onde

A) é 20 – 99,5 % em peso, de preferência 60 – 99 % em peso de pelo menos um ou vários compostos tridimensionalmente reticuláveis da fórmula geral média (1)



onde

Y^1 , Y^2 são iguais ou diferentes, e representam grupos polimerizáveis tais como acrilato, metacrilato, epóxi, isocianato, hidróxi, éter vinílico, ou resíduos vinil;

A^1 , A^2 são resíduos iguais ou diferentes da fórmula geral C_nH_{2n} , onde n é um inteiro entre 0 e 20, e onde um ou vários grupos metileno podem ser substituídos por um átomo de oxigênio;

M^1 tem a fórmula geral $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-X^3-R^4-$;

onde

R^1 a R^4 são resíduos bivalentes iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em $-O-$, $-COO-$, $-COHN-$, $-CO-$, $-S-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-N=N(O)-$, and uma ligação C-C; e onde $R^2-X^2-R^3$ ou R^2-X^2 ou $R^2-X^2-R^3-X^3$ também podem ser uma ligação C-C;

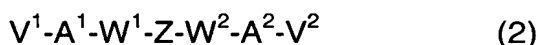
X^1 a X^3 são resíduos iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em 1,4-fenileno; 1,4-ciclohexileno; heteroarilenos tendo 6 a 10 átomos no núcleo aril e 1 a 3 heteroátomos do grupo que consiste em O, N e S, e contendo substituintes B^1 , B^2 e/ou B^3 ; cicloalquilenos tendo 3 a 10

átomos de carbono e contendo substituintes B^1 , B^2 e/ou B^3 ;

onde

B^1 a B^3 são substituintes iguais ou diferentes escolhidos do grupo que consiste em hidrogênio, C_1 - C_{20} -alquil, C_1 - C_{20} -alcóxi, C_1 - C_{20} -alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonil, C_1 - C_{20} -alcoxycarbonil, C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonil, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, formil, acetil, e resíduos alquil-, alcóxi-, ou alquiltio- com 1 a 20 átomos de carbono tendo uma cadeia interrompida por oxigênio de éter, tioéter, enxofre ou grupos éster;

B) é 0,5 a 80 % em peso, de preferência 3 a 40 % em peso de pelo menos um composto quiral da fórmula geral média (2)



onde

V^1 , V^2 são iguais ou diferentes e representam um dos seguintes resíduos: acrilato, metacrilato, epóxi, éter vinílico, vinil, isocianato, C_1 - C_{20} -alquil, C_1 - C_{20} -alcóxi, C_1 - C_{20} -alquiltio, C_1 - C_{20} -alquilcarbonil, C_1 - C_{20} -alcoxycarbonil, C_1 - C_{20} -alquiltiocarbonil, -OH, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, formil, acetil, assim como resíduos alquil-, alcoxi-, ou alquiltio- com 1 a 20 átomos de carbono tendo uma cadeia interrompida por oxigênio de éter, enxofre de tioéter ou grupos éster, ou um resíduo colesterol;

A^1 , A^2 são como indicado acima;

W^1 , W^2 têm a fórmula geral $-R^1-X^1-R^2-X^2-R^3-$,

onde

R^1 a R^3 são como indicado acima, e onde R^2 ou R^2-X^2 ou $X^1-R^2-X^2-R^3$ também podem ser uma ligação C-C;

X^1 , X^2 são como indicado acima;

Z é um resíduo quiral divalente escolhido do grupo que consiste em dianidro-hexitos (como por exemplo isossorbida ou isisomanida), hexoses, pentoses, derivados binaftílicos, derivados bifenílicos, derivados de ácido tartárico, e opcionalmente glicóis ativos, e uma ligação C-C no caso em que V^1 ou V^2 é um resíduo colesterol.

11. Multicamada de acordo com a reivindicação 10, onde o componente B) é selecionado do grupo que consiste em AnABIs-(2-[4-(acrilóiloxi)-

benzoil]-5-(4-metoxibenzoil)-isossorbida), DiABIs (di-2,5-[4-(acriloloxi)-benzoil]-isossorbida), ou DiABIm (di-2,5-[(4'-acriloloxi)-benzoil]-isomanida).

12. Multicamada de acordo com uma das reivindicações 9 a 11, onde a propriedade ótica diferente é selecionada do grupo que consiste em um comprimento de onda de reflexão máxima, um estado de polarização circular da luz refletida, uma propriedade de absorção ótica, tal como obtida através da mistura de pelo menos um corante ou pigmento a uma das camadas de CLCP da multicamada, ou uma propriedade de luminescência, tal como obtida através da mistura de pelo menos um composto luminescente a uma das camadas de CLCP da multicamada.

13. Multicamada de acordo com uma das reivindicações 9 a 12, onde a referida multicamada tem um aspecto espectral de baixa estreita, que não percebida pelo olho humano sem ajuda.

14. Multicamada de acordo com uma das reivindicações 9 a 13, compreendendo ainda aditivos tendo propriedades não-óticas que são selecionadas do grupo que consiste em partículas magnéticas, partículas ressonantes de rádio-frequência e marcadores forenses.

15. Pigmento em flocos para aplicações de impressão ou revestimento, obtenível por fragmentação de uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 14.

16. Pigmento em flocos de acordo com a reivindicação 15, onde a d50 média do tamanho do pigmento está compreendida entre 5 e 5000 micrômetros, de preferência entre 5 e 100 micrômetros, mais preferivelmente entre 10 e 50 micrômetros.

17. Uso de uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP) de acordo com uma das reivindicações 9 a 14 para a produção de um pigmento em flocos de acordo com a reivindicação 15 ou 16.

18. Uso de um pigmento em flocos de acordo com uma das reivindicações 15 ou 16 para aplicações no campo de documentos de segurança, na indústria gráfica, em composições de revestimento, para aplicações "in-mold", ou em produtos cosméticos.

19. Objeto ou tinta de impressão ou composição de revestimento, que compreende um pigmento em flocos de acordo com uma das reivindicações 15 ou 16.

- 5 20. Uso de uma tinta de impressão ou composição de revestimento de acordo com a reivindicação 19 para a proteção de documentos de segurança, tais como notas de dinheiro, documentos de valor, documentos de identidade, inscrições na receita federal, cartões de acesso, bilhetes de transporte ou rótulos de segurança de produto.

Fig. 1

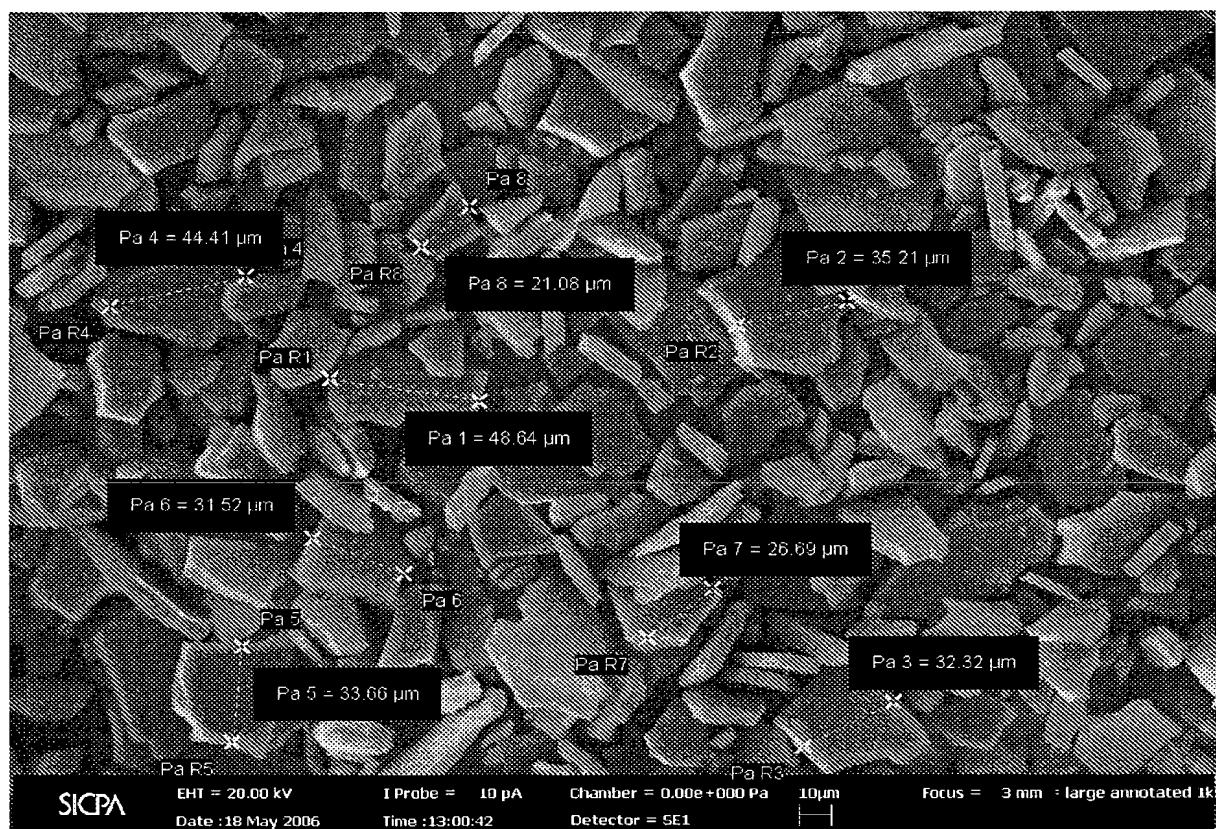


Fig. 2

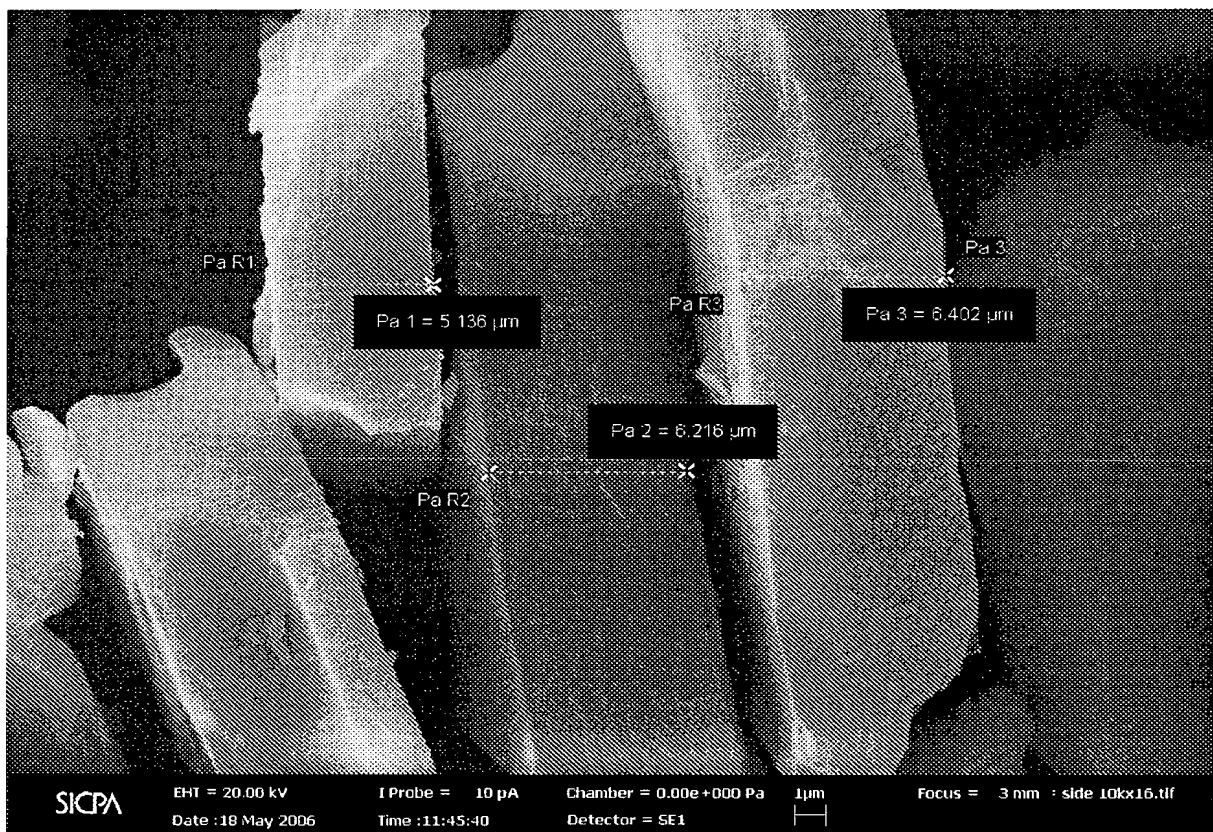


Fig. 3

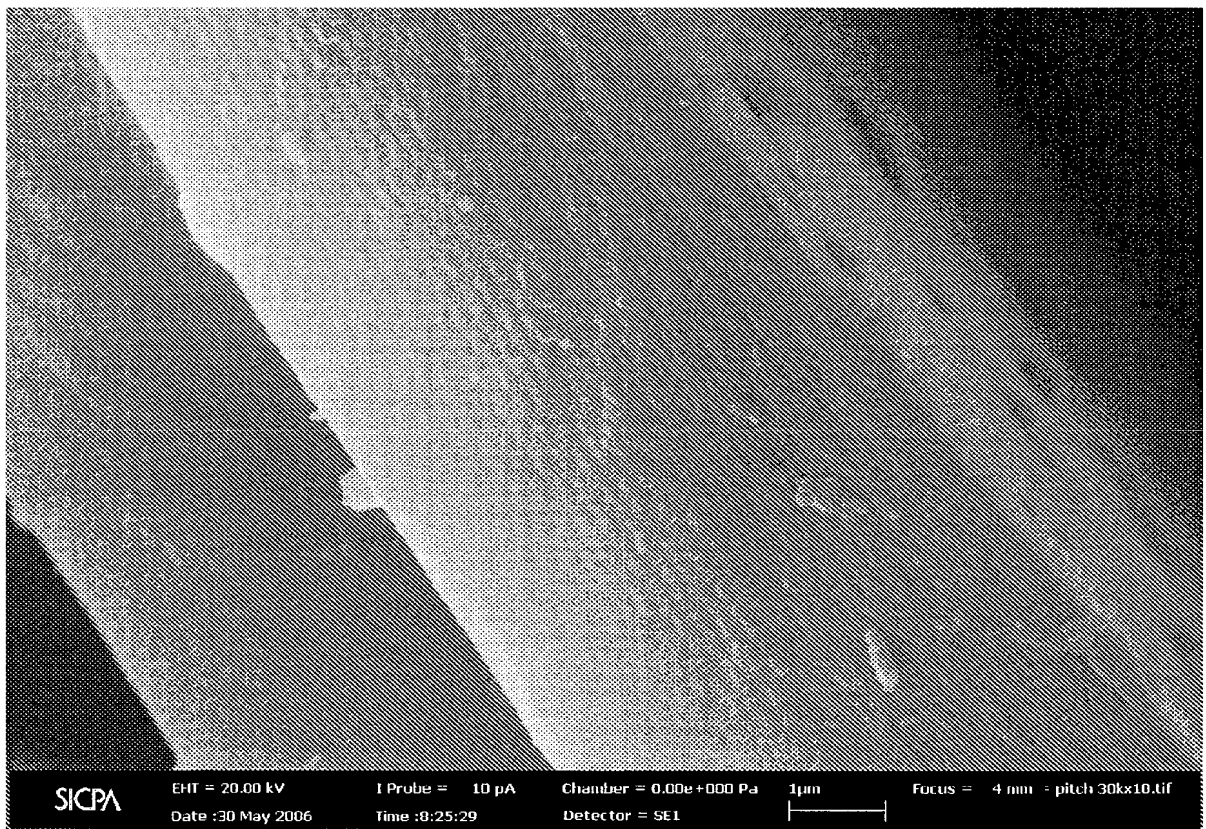


Fig. 4

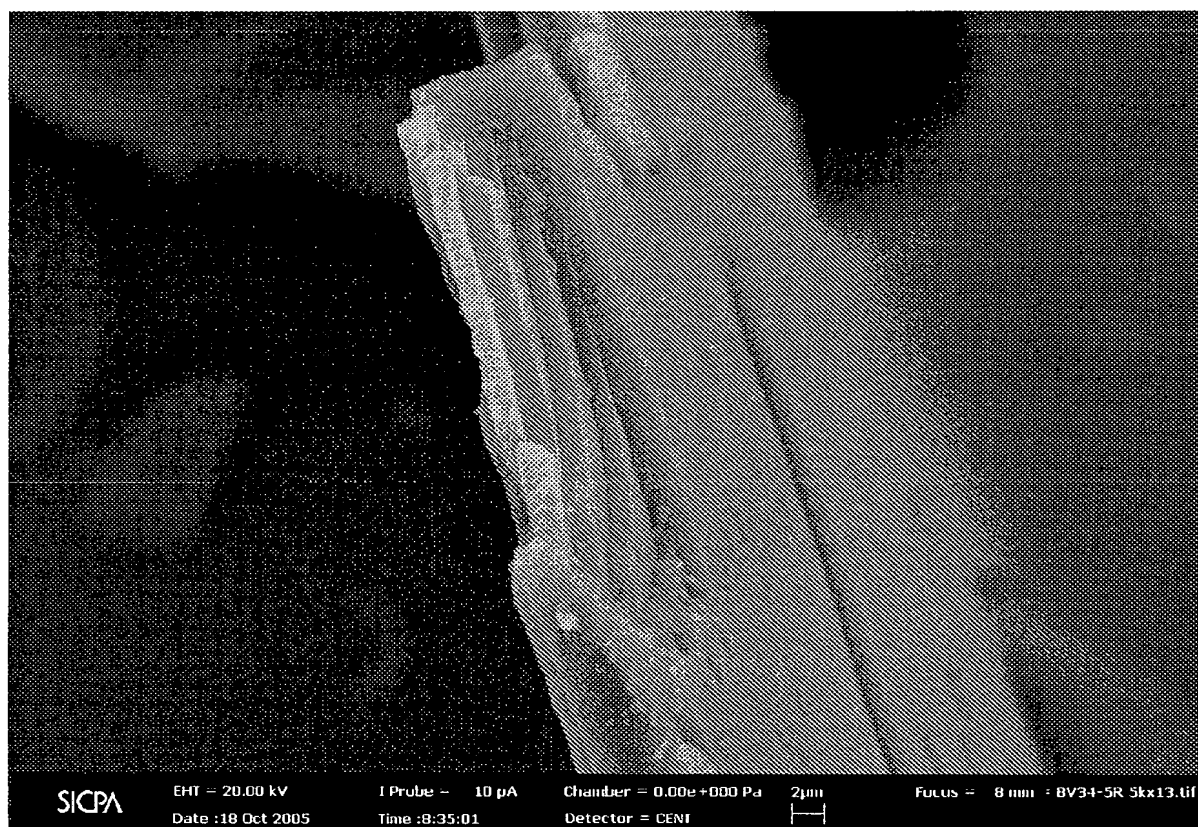


Fig. 5

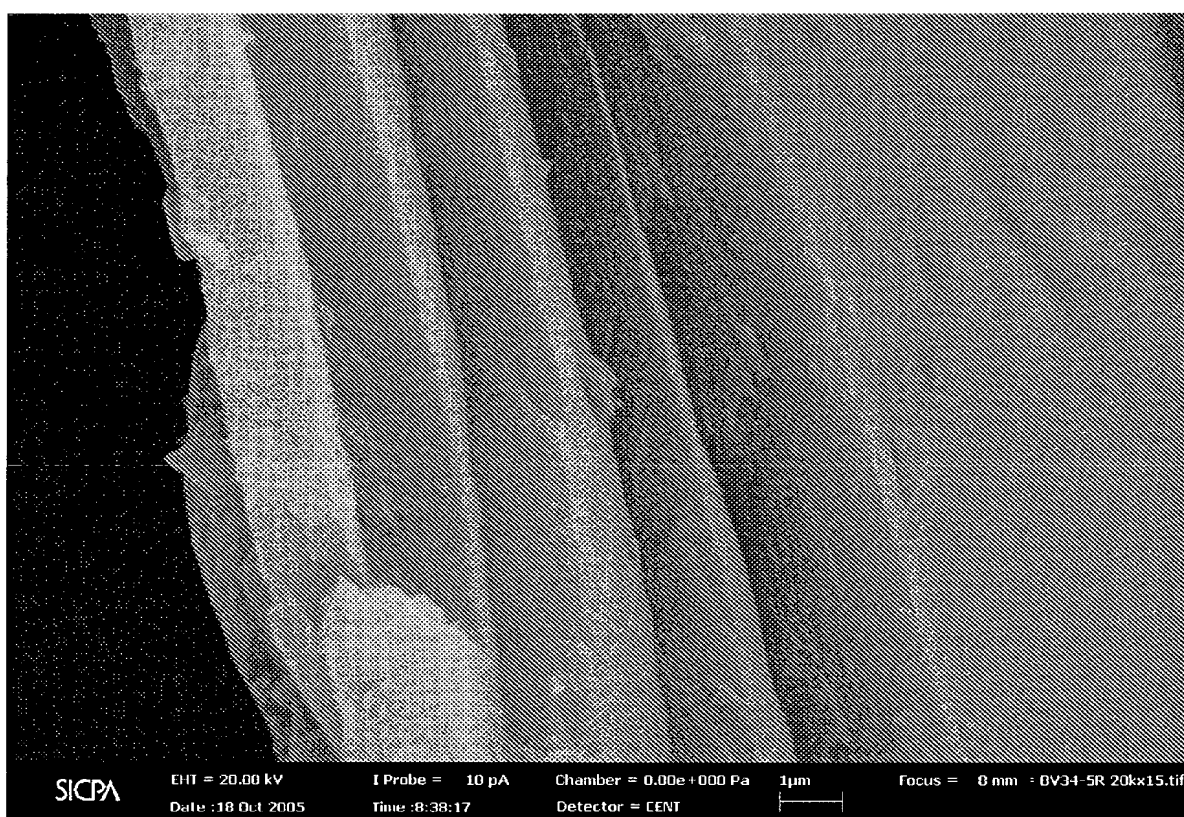


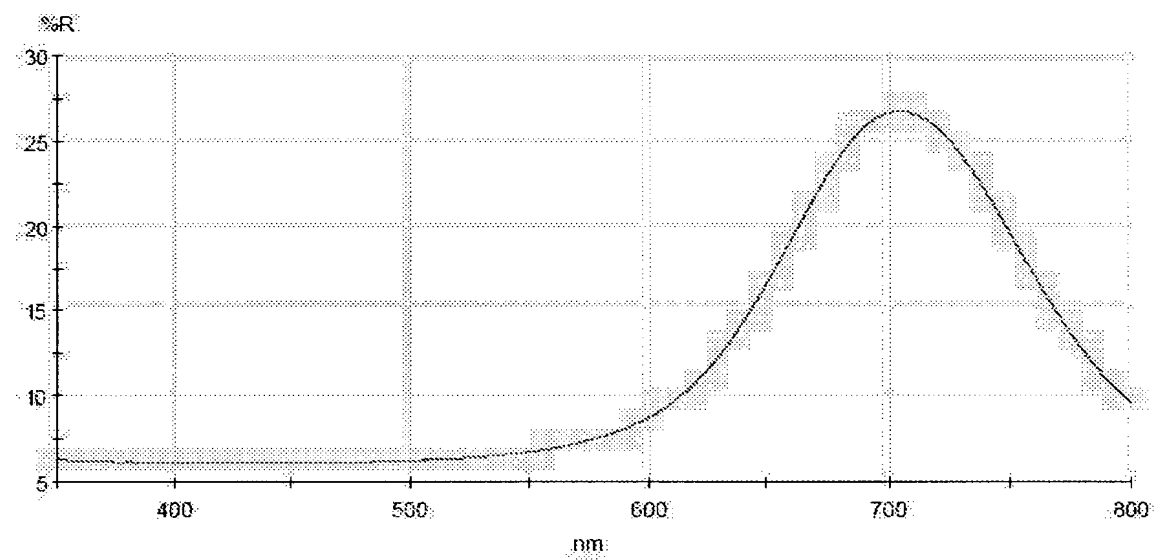
Fig. 6a:

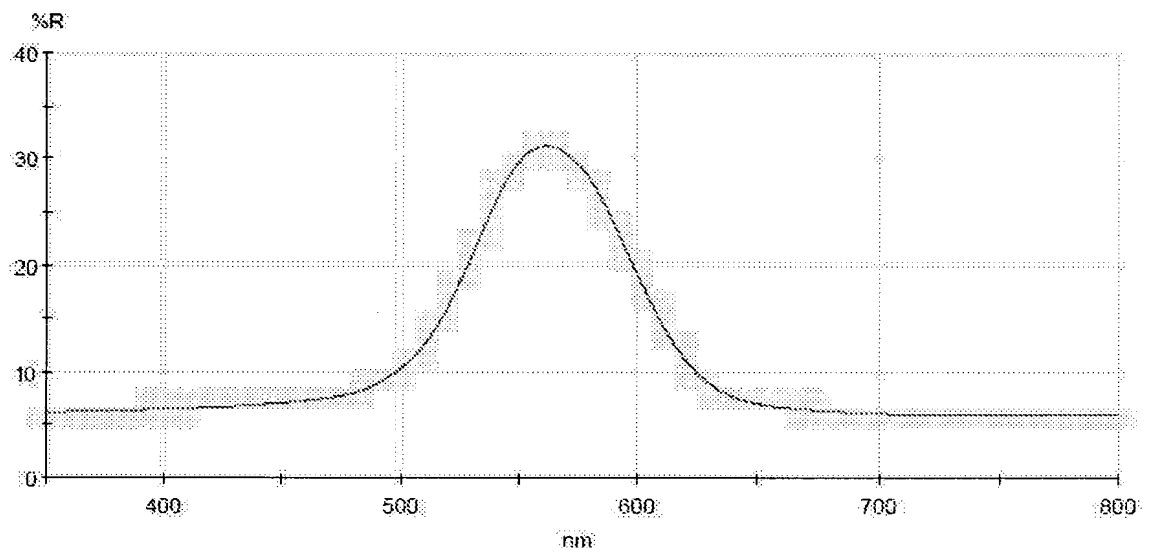
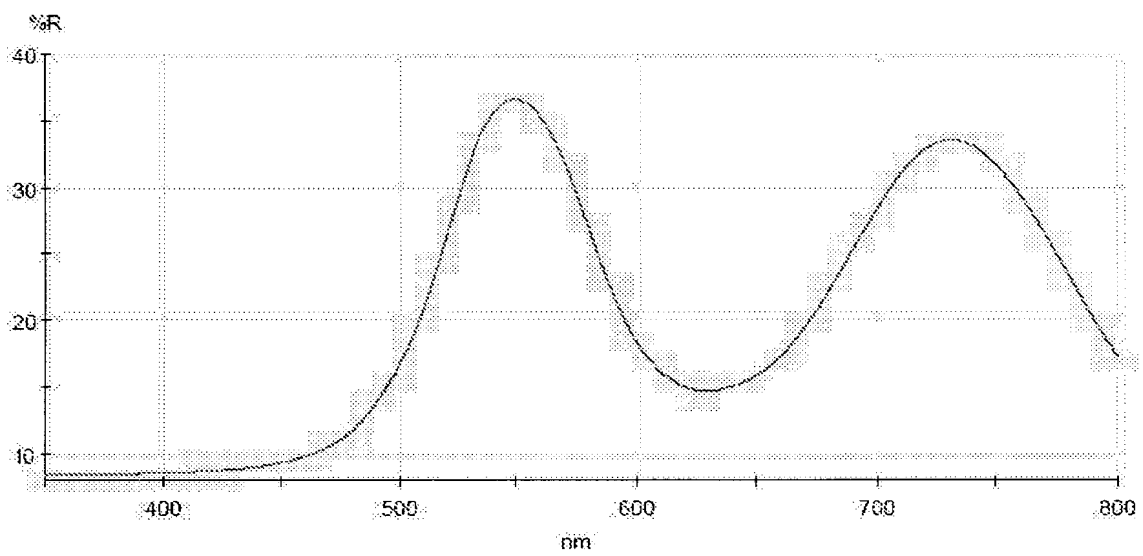
Fig. 6b:

Fig. 6c:

9/11

Fig. 7:

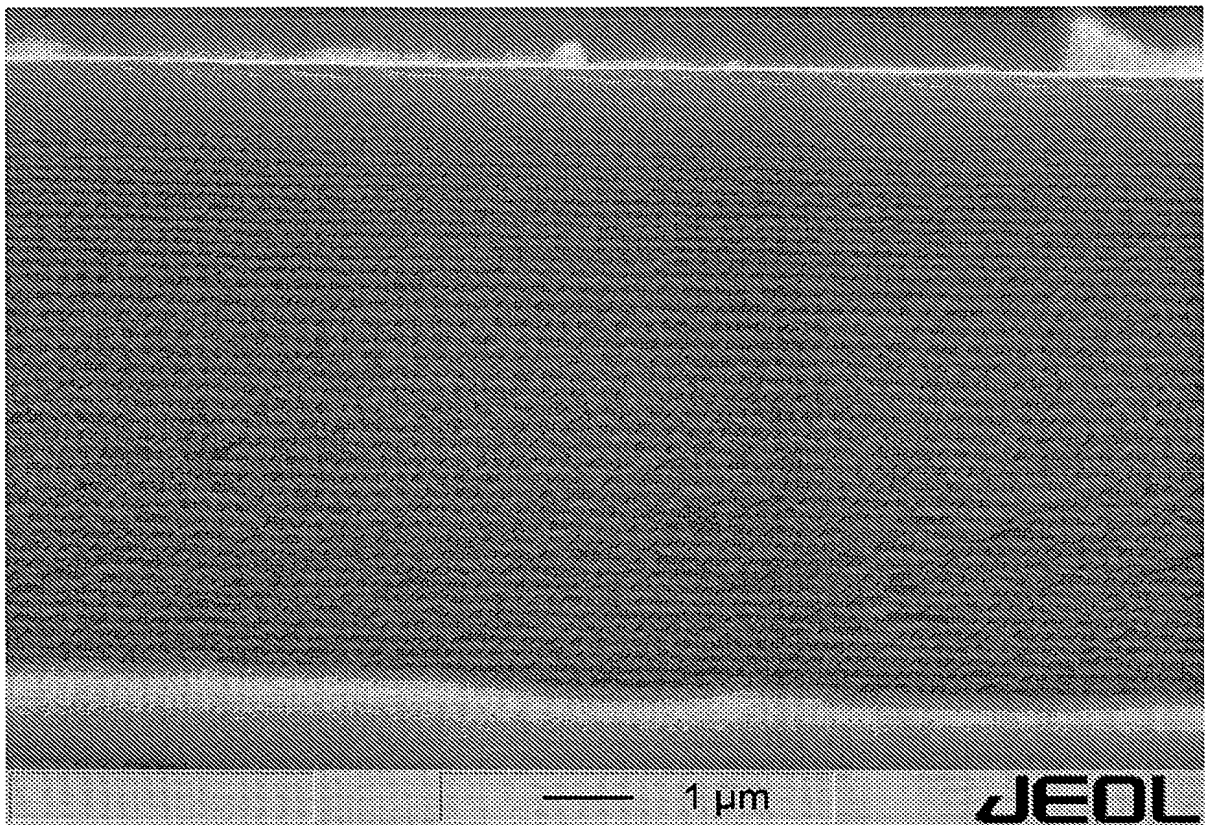


FIG. 8

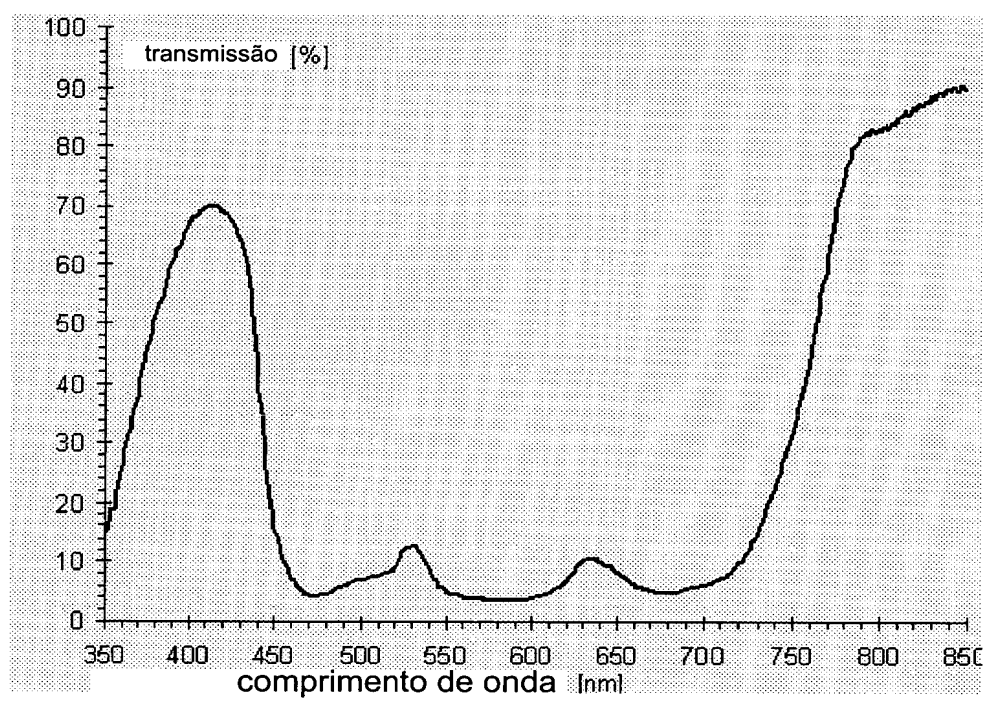


Fig. 9a:

técnica anterior

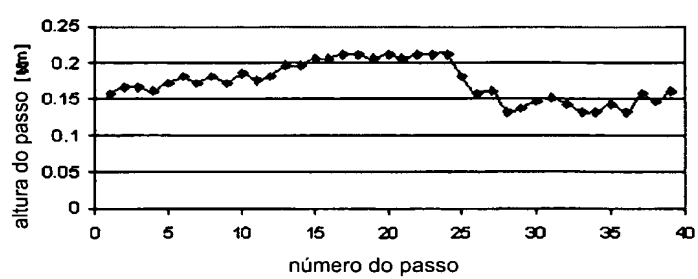
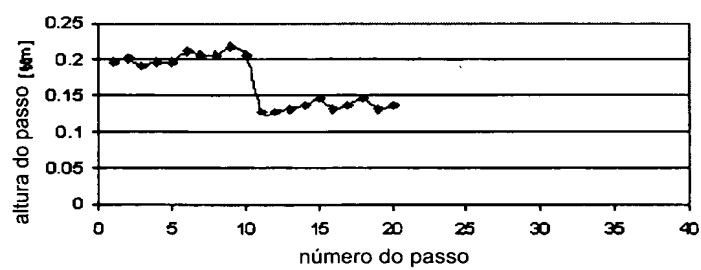


Fig. 9b:

esta invenção



RESUMO

Patente de Invenção: "**MULTICAMADAS COLESTÉRICAS**".

5 A invenção apresenta uma multicamada de polímero de cristal líquido colestérico (CLCP), onde pelo menos duas camadas de CLCP que diferem em pelo menos uma propriedade ótica são dispostas uma sobre a outra, caracterizada pelo fato de as referidas pelo menos duas camadas serem quimicamente reticuladas inter-camadas através da rede de polímero, para formar um corpo sólido mecanicamente único que pode ser fragmenta-
do para dar um pigmento sem deterioração de sua estrutura interna, e que
10 tem uma variação abrupta de passo do cristal líquido colestérico na interface entre as referidas pelo menos duas camadas de polímero de cristal líquido colestérico. Também estão apresentados pigmentos correspondentes, composições de revestimento e seu uso em aplicações de segurança e impressão decorativa e revestimento.