

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 447**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/77 (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
G11B 7/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09011958 .7**
96 Fecha de presentación: **19.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2172505**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **COMPOSICIONES DE FOTOPOLÍMEROS PARA ELEMENTOS ÓPTICOS Y REPRESENTACIONES VISUALES.**

30 Prioridad:
01.10.2008 EP 08017275

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.01.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Roelle, Thomas, Dr.;
Bruder, Friedrich-Karl, Dr.;
Fäcke, Thomas, Dr.;
Weiser, Marc-Stephan, Dr.;
Hönel, Dennis y
Stoeckel, Nicolas, Dr.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 447 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de fotopolímeros para elementos ópticos y representaciones visuales

La invención se refiere a novedosos fotopolímeros basados en acrilatos de uretano especiales como monómeros de escritura que son adecuados para la preparación de medios holográficos, especialmente para la representación visual de imágenes.

Los fotopolímeros representan materiales que pueden exponerse mediante la superposición de dos fuentes de luz coherentes, formándose una estructura tridimensional en los fotopolímeros que puede escribirse en general por medio de un cambio regional del índice de refracción en el material. Las estructuras de este tipo se llaman hologramas. También pueden describirse como elementos ópticos difractivos. A este respecto, las funciones ópticas que forma un holograma de este tipo dependen de la exposición especial.

Para la aplicación de fotopolímeros como soporte de hologramas para aplicaciones ópticas en el intervalo visible, después de la exposición se requieren generalmente materiales incoloros o sólo muy débilmente coloreados con un alto efecto de difracción. Desde los principios de la holografía se han usado para ésta películas de halogenuro de plata, especialmente aquellas con alta resolución. También se usan gelatinas de dicromato (DCG), películas de gelatina que contienen sal de dicromato, o también formas mixtas de halogenuro de plata y DCG. Ambos materiales necesitan un tratamiento químico posterior para la formación de un holograma, lo que genera costes adicionales para los procesos industriales y hace necesario el manejo de disoluciones químicas de revelador. Además, los procedimientos de química húmeda producen un hinchamiento y posteriormente un encogimiento de la película, lo que puede conducir a desplazamientos del color en los hologramas, lo que no es deseable.

El documento US 4959284 (Dupont) describe fotopolímeros que están constituidos, entre otros, por un termoplástico soluble en disolventes orgánicos como poli(acetato de vinilo), acetobutirato de celulosa o copolímeros de poli(metacrilato de metilo)-estireno, un fotoiniciador y al menos un derivado de vinilciclopropano. En el documento EP352774A1 (Dupont) se describen además otros monómeros que contienen grupos vinilo como N-vinilpirrolidona, acrilato de fenoxietilo y éster acrílico de trioles como trimetilolpropano (TMPTA) y trimetilolpropano etoxilado (TMPEOTA) u otros ésteres acrílicos o acrilamidas. En la industria se sabe que los fotopolímeros de este tipo sólo muestran hologramas útiles después de un tratamiento térmico prolongado. O'Neill y col. (Applied Optics, vol. 41, nº 5, página 845 y siguientes, 2002) tratan en su artículo de revisión no sólo los materiales ya mencionados, sino también fotopolímeros que pueden obtenerse a partir de termoplásticos y acrilamida. Además del perfil toxicológico desfavorable de la acrilamida, los productos de este tipo no muestran hologramas con alto contraste de índice de refracción.

También se conocen materiales holográficamente activos en los que se incorporan colorantes que cambian su fotosensibilidad bajo la influencia de la luz (Luo y col., Optics Express, vol. 13, nº 8, 2005, página 3123). Similarmente, Bieringer (Springer Series in Optical Sciences (2000), 76, página 209-228.) describe los llamados polímeros fotodireccionables que también son colorantes unidos a polímeros que pueden isomerizarse bajo la acción de luz. En ambas clases de sustancias pueden incorporarse por exposición hologramas y usarse estos materiales para el almacenamiento de datos holográficos. No obstante, estos productos están por naturaleza fuertemente coloreados y, por tanto, no son adecuados para las aplicaciones anteriormente descritas.

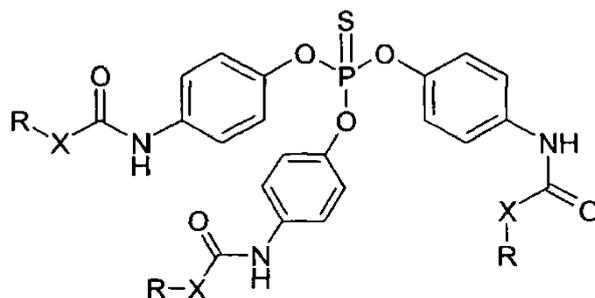
Además, recientemente se han escrito fotopolímeros que no se obtienen a partir de termoplásticos, sino a partir de polímeros reticulados: así, en el documento US 020070077498 (Fuji) se describe acrilato de 2,4,6-tribromofenilo que está disuelto en una matriz de poliuretano. El documento US 6103454 (InPhase) también describe una matriz de poliuretano con componentes polimerizables como acrilato de 4-clorofenilo, 4-bromoestireno y vinilnaftaleno. Estas formulaciones se desarrollaron para el almacenamiento de datos holográficos, una aplicación holográfica en la que se escriben y se leen muchos hologramas, pero también muy débiles, sólo legibles con detectores electrónicos. Las formulaciones de este tipo no son adecuadas para aplicaciones ópticas en todo el intervalo de luz visible.

De la solicitud PCT no publicada previamente PCT/EP2008/002464 se conocen formulaciones de acrilatos de uretano como monómeros de escritura en matrices de poliuretano. Tanto los monómeros de escritura como también sus intervalos de cantidades, así como los posibles campos de uso, se describen ampliamente de una manera no específica.

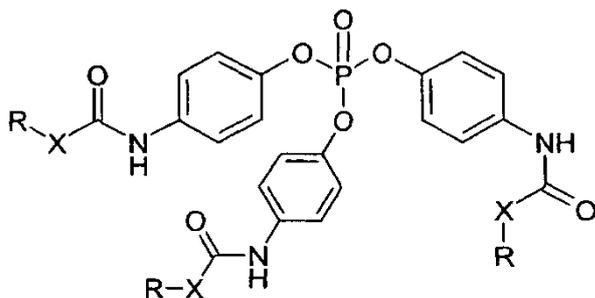
Del documento PCT/EP2008/002464 se ha encontrado ahora que hologramas incoloros muy útiles con alta eficiencia de difracción pueden obtenerse especialmente para aplicaciones ópticas y de seguridad cuando se usan uretanos insaturados especiales como monómeros de escritura y su proporción cuantitativa con respecto a la formulación total de componentes de matriz y monómeros de escritura asciende por lo menos al 10 % en peso.

5 Por tanto, son objeto de la presente invención composiciones de poliuretano que comprenden un componente de monómero de escritura a) que contiene por lo menos el 10 % en peso referido a la composición total de uno o varios uretanos insaturados a) de fórmulas (I) a (III) como monómeros de escritura y compuestos poliméricos o precursores correspondientes como matriz para los monómeros de escritura, así como un procedimiento para la preparación de medios, así como los propios medios y un procedimiento para registrar hologramas visuales, en el que una composición de poliuretano tal se aplica sobre un sustrato o en un molde y se cura.

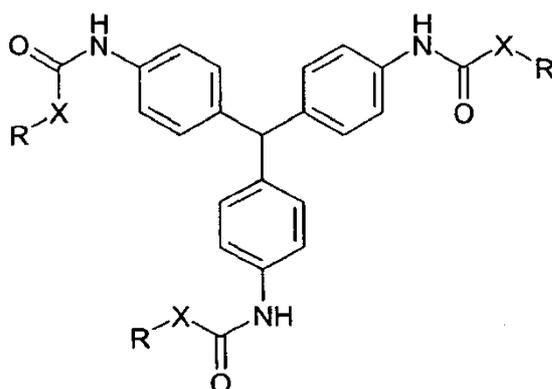
También son un objeto de la invención acrilatos de uretano de fórmula (II).



Fórmula (I)



Fórmula (II)



Fórmula (III)

10

en las que

R es, independientemente entre sí, respectivamente un grupo curable por radiación y

X es, independientemente entre sí, respectivamente un enlace sencillo entre R y C=O o un resto de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que dado el caso contiene heteroátomos y/o que dado el caso está sustituido con grupos funcionales.

15

Grupos curables por radiación en el sentido de la presente invención son todos los grupos funcionales que reaccionan con compuestos olefinicamente insaturados con polimerización bajo la acción de radiación actínica. Éstos son, por ejemplo, grupos éter vinílico (CH₂=CH-O-), maleinilo (cis-HOOC-C=C-CO-O-), fumarilo (trans-HOOC-C=C-CO-O-), maleinimida, dicitopentadienilo, acrilamida (CH₂=CH-(CO)-NH-), metacrilamida (CH₂=C(CH₃)-(CO)-NH-

), acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})-\text{O}-$) y metacrilato ($\text{CH}_2=\text{CCH}_3(\text{CO})-\text{O}-$).

Por radiación actínica se entiende radiación ionizante electromagnética, especialmente haces de electrones, haces UV, así como luz visible (Roche Lexikon Medizin, 4ª edición; Urban & Fischer Verlag, Munich 1999).

R es preferiblemente un grupo éter vinílico, acrilato o metacrilato, con especial preferencia un grupo acrilato.

- 5 En principio, uno o más de los átomos de hidrógeno unidos a carbono del grupo R también pueden sustituirse por grupos alquilo C_1 a C_5 , lo que sin embargo no se prefiere.

10 El grupo X presenta preferiblemente 2 a 40 átomos de carbono, así como uno o varios átomos de oxígeno presentes en forma de puentes de éter. A este respecto, X puede ser tanto lineal como también ramificado o cíclico, así como estar sustituido por grupos funcionales. El grupo X es con especial preferencia respectivamente un grupo oxialquileno o polioxialquileno lineal o ramificado.

Grupos polioxialquileno preferidos presentan hasta 10, con especial preferencia hasta 8, unidades de repetición del grupo oxialquileno respectivo.

15 En principio es posible que X presente como unidades de repetición grupos oxialquileno iguales o distintos, presentando una unidad de repetición tal preferiblemente 2 a 6, con especial preferencia 2 a 4 átomos de carbono. Unidades de oxialquileno especialmente preferidas son oxietileno, así como respectivamente los oxipropileno u oxibutileno isoméricos.

Las unidades de repetición dentro del grupo X respectivo pueden estar presentes a este respecto completamente o parcialmente distribuidas en bloques o estadísticamente.

20 En una forma de realización preferida de la invención, X es, independientemente entre sí, respectivamente una unidad de oxialquileno seleccionada del grupo constituido por $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{O}-$, $-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CHCH}_3-\text{O})_n-$ en las que n es un número entero de 2 a 7 y $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO})_m-$ en la que m es un número entero de 1 a 5.

25 Los uretanos insaturados esenciales según la invención pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción preferiblemente estequiométrica de los triisocianatos respectivamente correspondientes con los mismos compuestos o una mezcla de distintos compuestos de fórmula R-X-H con adición, teniendo R y X el significado previamente mencionado.

Como triisocianatos se usan trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) o fosfato de tris(p-isocianatofenilo).

30 Como compuestos de fórmula R-X-H se usan, por ejemplo, acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone[®] M 100 (Dow, Schwalbach, Alemania), (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de hidroxipropilo o sus mezclas técnicas.

35 Compuestos también adecuados de fórmula R-X-H son epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo como los productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo). Epoxiacrilatos preferidos son aquellos con funcionalidad definida como pueden obtenerse a partir de la reacción conocida de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (met)acrilato de glicidilo.

40 En una forma de realización preferida, como compuestos de fórmula R-X-H se usan acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilato de poli(ϵ -caprolactona) o sus mezclas técnicas.

En una forma de realización especialmente preferida, como compuestos de fórmula R-X-H se usan acrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxi-butilo o sus mezclas.

45 Es concebible un exceso de triisocianato o R-X-H seguido de una separación posterior de los compuestos no convertidos en uretano, pero no se prefiere debido a la labilidad de la polimerización de los productos.

Los uretanos insaturados esenciales según la invención tienen un contenido de grupos isocianato libres ($M = 42$) inferior al 0,5 % en peso, preferiblemente inferior al 0,2 % en peso, con especial preferencia inferior al 0,1 % en peso, así como contenidos de compuestos R-X-H sin reaccionar inferiores al 1 % en peso, preferiblemente

inferiores al 0,5 % en peso y con especial preferencia inferiores al 0,2 % en peso.

La formación de uretanos en la reacción de adición puede realizarse con ayuda de catalizadores conocidos para acelerar las reacciones de adición de isocianatos como, por ejemplo, aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc, hierro o bismuto, especialmente trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, octoato de bismuto o dilaurato de dibutilestaño que pueden disponerse conjuntamente o dosificarse posteriormente.

En la preparación de los uretanos insaturados esenciales según la invención o a continuación pueden añadirse estabilizadores contra la polimerización no deseada. Aquellos estabilizadores pueden ser gas que contiene oxígeno, como también estabilizadores químicos como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, página 433 y siguientes. Por ejemplo, estabilizadores adecuados son ditionito de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, azufre, hidracina, fenilhidracina, hidrazobenceno, N-fenil-β-naftilamina, N-fenil-etanoldiamina, dinitrobenceno, ácido pícrico, p-nitrosodimetilanilina, difenilnitrosamina, fenoles como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, p-terc-butil-pirocatecol o 2,5-di-terc-amil-hidroquinona, disulfuro de tetrametil-tiuram, 2-mercaptobenzotiazol, sal sódica de ácido dimetil-ditiocarbámico, fenotiazina, compuestos de N-oxilo como, por ejemplo, N-óxido de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TEMPO) o uno de sus derivados.

Estabilizadores preferidos son fenotiazina, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y para-metoxifenol, así como sus mezclas.

Los estabilizadores de este tipo se usan normalmente en una cantidad del 0,001 al 1 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 0,5 % en peso referido al uretano insaturado que va a estabilizarse.

Si los uretanos insaturados esenciales según la invención deben contener todavía grupos isocianato libres, entonces puede realizarse una estabilización mediante compuestos adecuados como ácidos o derivados de ácido, por ejemplo, cloruro de benzoilo, cloruro de ftaloilo, ácido fosfinoso, fosfonoso y/o fosforoso, ácido fosfínico, fosfónico y/o fosfórico, así como los ésteres ácidos de los 6 últimos tipos de ácidos mencionados, ácido sulfúrico y sus ésteres ácidos y/o ácidos sulfónicos.

La preparación de los uretanos insaturados esenciales según la invención puede realizarse en presencia de disolventes orgánicos inertes a productos de partida y productos. Ejemplos son disolventes para pinturas como acetato de etilo, acetato de butilo, nafta disolvente, acetato de metoxipropilo, acetona, butanona o hidrocarburos como ciclohexano, metilciclohexano o isooctano.

Después de la reacción, el disolvente puede eliminarse del producto, por ejemplo, por destilación, permanecer en el producto o cambiarse por otro disolvente.

En una realización preferida, el disolvente se elimina por destilación después de la reacción. En otra forma de realización preferida, el disolvente de proceso se cambia por destilación por otro después de la reacción. Para esto, este otro disolvente se añade después de la reacción y el disolvente de proceso se elimina por destilación. No obstante, una condición previa para un cambio de disolvente tal es que el disolvente de proceso presente un menor punto de ebullición que el otro disolvente.

En el caso de este otro disolvente se trata preferiblemente de un polímero hidroxifuncional (poliol). Polioles adecuados de este tipo son di- o polioles con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 13000 g/mol, preferiblemente de 700 a 8500 g/mol.

Los polioles preferidos para este fin poseen una funcionalidad hidroxilo promedio de 1,5 a 3,5, preferiblemente de 1,8 a 3,2, con especial preferencia de 1,9 a 3,1.

Polioles tales del tipo previamente mencionados son, por ejemplo, poliésteralcoholes basados en ácidos di, tri y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con alcoholes di, tri y/o polifuncionales, así como poliésteralcoholes basados en lactona.

Poliésteralcoholes preferidos con un peso molecular preferiblemente de 500 a 4000, con especial preferencia de 650 a 2500 g/mol, son, por ejemplo, productos de reacción de ácido adípico con hexanodiol, butanodiol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados.

También son adecuados polioléteres que pueden obtenerse por polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquilenos con una molécula de iniciador.

A modo de ejemplo son de mencionar los polietilen- y/o polipropilenglicoles de un peso molecular promedio en número de 500 a 13000 g/mol, además de politetrahidrofuranos de un peso molecular promedio en número de 500 a 8000, preferiblemente de 650 a 3000 g/mol.

También son adecuados polioles de bloque de poliéster-poliéter-poliéster que pueden obtenerse mediante reacción de polioléteres con lactonas.

5 También son adecuados policarbonatos terminados en hidroxilo que son accesibles mediante reacción de dioles o también dioles modificados con lactona o también bisfenoles como, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

10 A modo de ejemplo son de mencionar los carbonatos poliméricos del 1,6-hexanodiol de un peso molecular promedio en número de 500 a 8000 g/mol, así como los carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1 a 0,1. Los carbonatos preferidos son los polidiolcarbonatos previamente mencionados de un peso molecular promedio en número de 650 a 3000 g/mol basados en 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en la relación molar de 1 a 0,33.

También pueden usarse alcoholes de poliamida terminados en hidroxilo y polidiolacrilatos terminados en hidroxilo, por ejemplo, Tegomer[®] BD 1000 (empresa Tego GmbH, Essen, Alemania).

15 Para el cambio de disolvente previamente mencionado, los polioles especialmente adecuados como otro disolvente son polioles y polioléteres que contienen grupos éster del tipo previamente mencionado.

20 La preparación de los uretanos esenciales según la invención se realiza o continuamente, por ejemplo, en una mezcladora estática, o discontinuamente, por ejemplo, en un recipiente con agitación adecuado. En el modo de operación discontinuo, tanto el isocianato como también los compuestos R-X-H pueden disponerse y los otros componentes respectivos dosificarse a temperatura ambiente o temperatura elevada. La reacción se realiza preferiblemente disponiendo el componente de isocianato y dosificando R-X-H.

Al usar una mezcla de distintos compuestos de fórmula R-X-H, éstos pueden añadirse tanto en forma de una mezcla como secuencialmente en orden discrecional, prefiriéndose que los compuestos R-X-H se añadan en el orden de reactividad creciente con el isocianato.

25 La temperatura de reacción preferida asciende a 40 °C a 130 °C, con especial preferencia a 50 °C a 80 °C. La temperatura se ajusta mediante calentamiento externo y/o aprovechamiento adecuado del calor de reacción liberado.

El progreso de la reacción de NCO y grupos OH para dar el uretano puede realizarse espectroscópicamente, por ejemplo, mediante el registro de espectros de infrarrojo o infrarrojo cercano o mediante análisis químicos en muestras extraídas.

30 Como medida para la conversión de la reacción es especialmente adecuado, por ejemplo, el contenido de isocianato, dado el caso también de hidroxilo.

En forma libre de disolvente, los uretanos esenciales según la invención tienen normalmente una densidad de dobles enlaces referida a los grupos curables por radiación, preferiblemente grupos acrilato y metacrilato, de $\geq 0,5$, preferiblemente $\geq 0,8$ moles de C=C por kg de uretano.

35 Las composiciones de poliuretano según la invención presentan en el componente a) preferiblemente al menos el 10 % en peso, con especial preferencia por lo menos el 15 % en peso, y de manera muy especialmente preferida al menos el 20 % en peso referido a las composiciones de poliuretano de los uretanos insaturados según la invención a) como monómeros de escritura. Sin embargo, la proporción de estos monómeros de escritura a) en la formulación total asciende preferiblemente a no más del 70 % en peso, con especial preferencia a no más de 50 % en peso.

40 Las composiciones de poliuretano según la invención presentan, además del componente de monómero de escritura a), compuestos poliméricos como matriz para los monómeros de escritura o precursores de matriz correspondientes, a partir de los cuales se forma la matriz correspondiente para los monómeros de escritura.

Las composiciones de poliuretano según la invención contienen preferiblemente como componentes de síntesis para la matriz

45 un componente de isocianato b)

un componente reactivo con isocianato c),

así como uno o varios fotoiniciadores d).

El componente de isocianato b) comprende preferiblemente poliisocianatos. Como poliisocianatos pueden usarse

todos los compuestos en sí bien conocidos para el experto o sus mezclas que presentan de media dos o más funciones NCO por molécula. Éstos pueden ser de base aromática, aralifática, alifática o cicloalifática. En cantidades inferiores también pueden usarse conjuntamente monoisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos insaturados.

- 5 Por ejemplo, son adecuados butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas de contenido de isómero discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato y/o trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato.

También es posible el uso de derivados de di- o triisocianatos monoméricos con estructuras de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona e/o iminooxadiazindiona.

Se prefiere el uso de poliisocianatos basados en di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

- 15 En el caso de los poliisocianatos del componente b) se trata con especial preferencia de di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos di- u oligomerizados.

Se prefieren muy especialmente isocianuratos, uretdionas e/o iminooxadiazindionas basados en HDI, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano o sus mezclas.

Como componente c) pueden usarse en sí todos los compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos que de media presentan por lo menos 1,5 grupos reactivos con isocianatos por molécula.

- 20 Grupos reactivos con isocianato en el marco de la presente invención son preferiblemente grupos hidroxilo, amino o tio, se prefieren especialmente compuestos hidroxílicos.

Compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos adecuados son, por ejemplo, poliolésteres, polioléteres, poliolcarbonatos, poli(met)acrilatos y/o poliuretanos.

- 25 Como poliolésteres son adecuados, por ejemplo, polidiolésteres lineales o poliolésteres ramificados como se obtienen de manera conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos con alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$.

- 30 Ejemplos de ácidos o anhídridos di- o policarboxílicos de este tipo son ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico o ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico, así como anhídridos de ácido como anhídrido de ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o sus mezclas discrecionales entre sí.

Ejemplos de alcoholes de este tipo adecuados son etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, trimetilolpropano, glicerina o sus mezclas discrecionales entre ellos.

- 35 Los poliolésteres también pueden basarse en materias primas naturales como aceite de ricino. También es posible que los poliolésteres se basen en homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas como pueden obtenerse preferiblemente mediante adición de lactonas o mezclas de lactonas como butirolactona, ϵ -caprolactona y/o metil- ϵ -caprolactona a compuestos hidroxifuncionales como alcoholes polihidroxílicos de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, por ejemplo, del tipo previamente mencionado.

- 40 Poliolésteres de este tipo tienen preferiblemente masas molares numéricas medias de 400 a 4000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 2000 g/mol. Su funcionalidad OH asciende preferiblemente a 1,5 a 3,5, con especial preferencia a 1,8 a 3,0.

Los poliolcarbonatos adecuados son accesibles de una forma en sí conocida mediante reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

- 45 Carbonatos orgánicos adecuados son carbonato de dimetilo, dietilo y difenilo.

Dioles adecuados o mezclas comprenden los alcoholes polihidroxílicos en sí conocidos en el marco de los segmentos de poliéster de una funcionalidad $\text{OH} \geq 2$, preferiblemente 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol, o también pueden convertirse poliolésteres en poliolcarbonatos.

Poliolcarbonatos de este tipo tienen preferiblemente masas molares numéricas medias de 400 a 4000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 2000 g/mol. La funcionalidad OH de estos polioles asciende preferiblemente a 1,8 a 3,2, con especial preferencia a 1,9 a 3,0.

5 Polioléteres adecuados son productos de poliadición dado el caso construidos por bloques de éteres cíclicos a moléculas de iniciador con funcionalidad OH o NH.

Éteres cíclicos adecuados son, por ejemplo, óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclohidrina, así como sus mezclas discrecionales.

Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxílicos en sí mencionados en el marco de los poliolésteres de una funcionalidad OH ≥ 2 , así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes.

10 Polioléteres de este tipo tienen preferiblemente masas molares numéricas medias de 250 a 10000 g/mol, con especial preferencia de 500 a 8500 g/mol y de manera muy especialmente preferida de 600 a 4500 g/mol. La funcionalidad OH asciende preferiblemente a 1,5 a 4,0, con especial preferencia a 1,8 a 3,0.

15 Además, como constituyentes del componente c), como compuestos polifuncionales reactivos con isocianatos, también son adecuados alcoholes di-, tri- o polifuncionales alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular, es decir, con pesos moleculares inferiores a 500 g/mol, de cadenas cortas, es decir, que contienen 2 a 20 átomos de carbono.

20 Éstos pueden ser, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiol isoméricos de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiacético (éster 2,2-dimetil-3-hidroxiacético). Ejemplos de trioles adecuados son trimetiletano, trimetilolpropano o glicerina. Alcoholes de mayor funcionalidad adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol.

25 Como componente d) se usa uno o varios fotoiniciadores. Éstos son normalmente iniciadores activables por radiación actínica que desencadenan una polimerización de los grupos polimerizables correspondientes. Los fotoiniciadores son compuestos distribuidos comercialmente y en sí conocidos, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Además, estos iniciadores se usan dependiendo de la naturaleza química para las formas por radicales, aniónicas (o), catiónicas (o mixtas) de las polimerizaciones previamente mencionadas.

30 Sistemas (de tipo I) para la fotopolimerización por radicales son, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. También son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilgloxílico, canfoquinona, alfa-aminoalquilfenona, alfa,alfa-dialcoxiacetofenona, 1-[4-(feniltio)fenil]octano-1,2-dion-2-(O-benzoiloxima) y alfa-hidroxi alquilfenona. Como fotoiniciador también pueden usarse los sistemas de fotoiniciadores descritos en el documento EP-A 0223587 constituidos por una mezcla de un arilborato de amonio y uno o varios colorantes. Como arilborato de amonio son adecuados, por ejemplo, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio $\text{Ph}_3\text{B}^{\ominus}\text{Bu}$, $(\text{Napht})_3\text{B}^{\ominus}\text{Bu}$. Como colorantes son adecuados, por ejemplo, azul de metileno nuevo, tionina, Basic Yellow, cloruro de pinacolinol, rodamina 6G, galocianina, violeta de etilo, Victoria Blue R, Celestine Blue, rojo de quinaldina, violeta cristal, verde brillante, Astrazon Orange G, Darrow Red, pironina Y, Basic Red 29, pirilio I, cianina y azul de metileno, Azur A (Cunningham y col., RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, 19-22 de abril de 1998).

45 Los fotoiniciadores usados para la polimerización aniónica son generalmente sistemas (de tipo I) y se derivan de complejos de metales de transición de la primera fila. Aquí se conocen sales de cromo como, por ejemplo, $\text{trans-Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4^-$ (Kutal y col., *Macromolecules* 1991, 24, 6872) o compuestos de ferrocenilo (Yamaguchi y col. *Macromolecules* 2000, 33, 1152). Otra posibilidad de la polimerización aniónica consiste en el uso de colorantes como leuconitrilo de violeta cristal o leuconitrilo de verde malaquita que pueden polimerizar cianoacrilatos por descomposición fotolítica (Neckers y col. *Macromolecules* 2000, 33, 7761). No obstante, a este respecto, el cromóforo se incorpora en el polímero, de manera que los polímeros resultantes están coloreados.

50 Los fotoiniciadores usados para la polimerización catiónica están constituidos esencialmente por tres clases: sales de arildiazonio, sales de onio (aquí especialmente: sales de yodonio, sulfonio y selenonio), así como compuestos

organometálicos. Tanto en presencia como también en ausencia de un donante de hidrógeno, las sales de fenildiazonio pueden generar con irradiación un catión que inicia la polimerización. La eficiencia del sistema completo se determina por la naturaleza del contraión usado para el compuesto de diazonio. Aquí se prefieren los SbF_6^- , AsF_6^- o PF_6^- poco reactivos, pero muy caros. Estos compuestos son generalmente poco adecuados para el uso en el recubrimiento de películas delgadas ya que la calidad superficial se reduce debido al nitrógeno liberado después de la exposición (poros, de "pinholes") (Li y col., *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139). Las sales de onio están muy ampliamente extendidas y también pueden obtenerse comercialmente en una variedad de formas, especialmente sales de sulfonio y de yodonio. La fotoquímica de estos compuestos se ha investigado durante mucho tiempo. Las sales de yodonio se descomponen después de la excitación inicialmente homolítica y así generan un radical y un catión de radical que se estabiliza mediante abstracción de H, libera un protón y luego empieza la polimerización catiónica (Dektar y col. *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). Este mecanismo también hace posible el uso de sales de yodonio para la fotopolimerización por radicales. A este respecto, la elección del contraión tiene de nuevo una gran importancia, también se prefieren los SbF_6^- , AsF_6^- o PF_6^- muy caros. Por lo demás, en esta clase de estructura la elección de la sustitución del compuesto aromático es bastante libre y se determina esencialmente por la disponibilidad de unidades estructurales de partida adecuadas para la síntesis. En el caso de las sales de sulfonio se trata de compuestos que se descomponen según Norrish (II) (Crivello y col., *Macromolecules*, 2000, 33, 825). En el caso de las sales de sulfonio, la elección del contraión también tiene una importancia crítica que se manifiesta esencialmente en la velocidad de curado de los polímeros. Los mejores resultados se consiguen generalmente con sales de SbF_6^- . Como la autoabsorción de las sales de yodonio y de sulfonio se encuentra en < 300 nm, estos compuestos deben sensibilizarse para los fotopolimerización correspondientemente con luz UV cercana o visible de onda corta. Esto se produce mediante el uso de compuestos aromáticos más absorbentes como, por ejemplo, antraceno y derivados (Gu y col., *Am. Chem. Soc.- Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) o fenotiazina o sus derivados (Hua y col., *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494).

También pueden ser ventajoso usar mezclas de estos compuestos. Dependiendo de la fuente de radiación usada para el curado, el tipo y la concentración de fotoiniciador deben ajustarse de manera conocida para el experto. El ajuste previamente mencionado en lo referente a la fotopolimerización es fácilmente posible para un experto en forma de ensayos rutinarios dentro de los intervalos de cantidades especificados más adelante de los componentes, así como de los componentes de síntesis disponibles en cada caso para la selección, especialmente los componentes de síntesis preferidos.

Fotoiniciadores d) preferidos son mezclas de tetrahexilborato de tetrabutilamonio, trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio con colorantes como, por ejemplo, Astrazon Orange G, azul de metileno, azul de metileno nuevo, Azur A, pirilio I, safranina O, cianina, galocianina, verde brillante, violeta cristal, violeta de etilo y tionina.

Además de los componentes a) a d), también pueden usarse conjuntamente estabilizadores de radicales, catalizadores y otros aditivos.

Como estabilizadores de radicales son adecuados inhibidores y antioxidantes como se describen en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), 4ª edición, tomo XIV/1, pág. 433 y siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961. Clases de sustancias adecuadas son, por ejemplo, fenoles como, por ejemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, cresoles, hidroquinonas, alcoholes bencílicos como, por ejemplo, benzohidrol, dado el caso también quinonas como, por ejemplo, 2,5-di-terc-butilquinona, dado el caso también aminas aromáticas como diisopropilamina o fenotiazina. Los estabilizadores de radicales preferidos son 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, fenotiazina y benzohidrol.

Además, pueden usarse uno o varios catalizadores. Éstos catalizan preferiblemente la formación de uretanos. Para esto son preferiblemente adecuados aminas, así como compuestos metálicos de los metales estaño, cinc, hierro, bismuto, molibdeno, cobalto, calcio, magnesio y circonio. Se prefieren especialmente octoato de estaño, octoato de cinc, dilaurato de dibutilestaño, dicarboxilato de dimetilestaño, acetilacetato de hierro (III), cloruro de hierro (II), cloruro de cinc, hidróxidos de tetra-alquil-amonio, hidróxidos alcalinos, alcoholatos alcalinos, sales alcalinas de ácidos grasos de cadenas largas con 10 a 20 átomos de carbono y dado el caso grupos OH laterales, octoato de plomo o aminas terciarias como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametil-diamino-dietílico, bis-(dimetilamino-propil)-urea, N-metil- o N-etilmorfolina, éter N,N'-dimorfolinodietílico (DMDEE), N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-butano-diamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, N-hidroxipropilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco) o compuestos de alcanolamina como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetil-amino-etanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol o N-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotiazinas, por ejemplo, N,N',N-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-

tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-1-metil-2H-pirimido(1,2-a)pirimidina.

Catalizadores especialmente preferidos son dilaurato de dibutilestano, dicarboxilato de dimetilestano, acetilacetato de hierro (III), 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-1-metil-2H-pirimido(1,2-a)pirimidina.

5 Como otros coadyuvantes y aditivos pueden estar contenidos, por ejemplo, disolventes, plastificantes, agentes nivelantes, humectantes, antiespumantes o promotores de la adhesión, pero también poliuretanos, polímeros termoplásticos, oligómeros, compuestos que presentan otros grupos funcionales como, por ejemplo, acetales, epóxido, oxetanos, oxazolinas, dioxolanos y/o grupos hidrófilos como, por ejemplo, sales y/o poli(óxidos de etileno).

10 A este respecto, como disolventes se usan disolventes preferiblemente fácilmente volátiles con buena compatibilidad con las formulaciones de 2 componentes según la invención, por ejemplo, acetato de etilo, acrilato de butilo y/o acetona.

A este respecto, como plastificantes se usan preferiblemente líquidos con buenas propiedades de disolución, baja volatilidad y alta temperatura de ebullición. También puede ser ventajoso usar al mismo tiempo varios aditivos de un tipo. Evidentemente, también puede ser ventajoso usar varios aditivos de varios tipos.

15 Las composiciones de poliuretano según la invención comprenden preferiblemente

10 al 94,999 % en peso de los uretanos insaturados esenciales según la invención de fórmulas (I) a (III) como componente a),

5 al 89,999 % en peso de los componentes b) y c) o de los productos de reacción correspondientes de b) con c),

20 0,001 al 10 % en peso de fotoiniciadores d),

0 al 10 % en peso de estabilizadores de radicales,

0 al 4 % en peso de catalizadores,

0 al 70 % en peso de coadyuvantes y aditivos.

Las composiciones de poliuretano según la invención comprenden con especial preferencia

25 15 al 70 % en peso de los uretanos insaturados esenciales según la invención de fórmulas (I) a (III) como componente a),

10 al 84,899 % en peso de los componentes b) y c) o de los productos de reacción correspondientes de b) con c),

0,1 al 7,5 % en peso de fotoiniciadores d),

30 0,001 al 1 % en peso de estabilizadores de radicales,

0 al 3 % en peso de catalizadores,

0 al 50 % en peso de coadyuvantes y aditivos.

Las composiciones de poliuretano según la invención comprenden con especial preferencia

35 20 al 50 % en peso de los uretanos insaturados esenciales según la invención de fórmulas (I) a (III) como componente a),

25 al 79,489 % en peso de los componentes b) y c) o de los productos de reacción correspondientes de b) con c),

0,5 al 5 % en peso de fotoiniciadores d),

0,01 al 0,5 % en peso de estabilizadores de radicales,

40 0,001 al 2 % en peso de catalizadores,

0 al 35 % en peso de coadyuvantes y aditivos.

A este respecto, los componentes b) y c) se usan entre sí en una relación de OH/NCO de normalmente 0,5 a 2,0, preferiblemente de 0,95 a 1,50, con especial preferencia de 0,97 a 1,33.

5 El procedimiento según la invención para la preparación de medios para registrar hologramas visuales se realiza preferiblemente mezclando homogéneamente entre sí los componentes de síntesis de las composiciones de poliuretano según la invención con excepción del componente b) y el componente b) sólo se mezcla inmediatamente antes de la aplicación sobre el sustrato o en el molde.

10 Para la mezcla pueden usarse todos los procedimientos y aparatos en sí conocidos para el experto de la técnica de mezcla como, por ejemplo, tanques con agitación o mezcladoras tanto dinámicas como también estáticas. No obstante, se prefieren aparatos sin o sólo con escasos espacios muertos. Además, se prefieren procedimientos en los que la mezcla se realiza dentro de un tiempo muy corto y con mezcla muy fuerte de los dos componentes que van a mezclarse. Para esto son especialmente adecuadas mezcladoras dinámicas, especialmente aquellas en las que los componentes se ponen en contacto entre sí sólo en la mezcladora.

A este respecto, las temperaturas ascienden a 0 a 100 °C, preferiblemente a 10 a 80 °C, con especial preferencia a 20 a 60 °C, de manera muy especialmente preferida a 20 a 40 °C.

15 En caso de que sea necesario también puede realizarse una desgasificación de los componentes individuales o de la mezcla completa a una presión reducida de, por ejemplo, 1 mbar (0,1 kPa). Se prefiere una desgasificación, especialmente después de la adición del componente b), para evitar la formación de burbujas por gases residuales en los medios obtenidos.

20 Antes de la mezcla del componente b), las mezclas pueden almacenarse como producto intermedio estable durante el almacenamiento, dado el caso durante varios meses.

Después de la mezcla del componente b) de las composiciones de poliuretano según la invención se obtiene una formulación líquida clara que, dependiendo de la composición, se cura a temperatura ambiente en el transcurso de pocos segundos a algunas horas.

25 La relación, así como el tipo y la reactividad, de los componentes de síntesis de las composiciones de poliuretano se ajustan preferiblemente de forma que el curado se produzca a temperatura ambiente en el transcurso de minutos a una hora después de la mezcla del componente b). En una forma de realización preferida, el curado se acelera calentando la formulación después de la mezcla a temperaturas entre 30 y 180 °C, preferiblemente a 40 a 120 °C, con especial preferencia a 50 a 100 °C.

30 El ajuste previamente mencionado en lo referente al comportamiento de curado es fácilmente posible para un experto en forma de ensayos rutinarios dentro del intervalo de cantidades anteriormente especificado de los componentes, así como de los componentes de síntesis disponibles en cada caso para la selección, especialmente los componentes de síntesis preferidos.

35 Las composiciones de poliuretano según la invención poseen inmediatamente después de la mezcla completa de todos los componentes viscosidades a 25 °C de normalmente 10 a 100000 mPas, preferiblemente de 100 a 20000 mPas, con especial preferencia de 200 a 15000 mPas, especialmente preferiblemente de 500 a 10000 mPas, de manera que ya poseen propiedades de técnica de procesamiento muy buenas en forma libre de disolvente. En disolución con disolventes adecuados pueden ajustarse viscosidades a 25 °C inferiores a 10000 mPas, preferiblemente inferiores a 2000 mPas, con especial preferencia inferiores a 500 mPas.

40 Han demostrado ser ventajosas las composiciones de poliuretano del tipo previamente mencionado que en una cantidad de 15 g y con un contenido de catalizador del 0,004 % en peso curan en menos de 4 horas a 25 °C, o que en un contenido de catalizador del 0,02 % curan en menos de 10 minutos a 25 °C.

Para la aplicación sobre un sustrato o en un molde son adecuados todos los procedimientos respectivamente usuales conocidos para el experto como especialmente rasquetado, vertido, impresión, serigrafía, pulverización o impresión con chorro de tinta.

45 Con las composiciones de poliuretano según la invención pueden producirse hologramas para aplicaciones ópticas en el intervalo visible completo o UV cercano (300-800 nm) mediante procesos de exposición correspondientes. Los hologramas visuales comprenden todos los hologramas que pueden registrarse según procedimientos conocidos para el experto entre los cuales se encuentran, entre otros, hologramas en línea (Gabor), hologramas fuera de eje ("Off-Axis"), hologramas de transferencia de apertura total ("Full-Aperture Transfer"), hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arco iris"), hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexión fuera de eje ("Off-Axis"), hologramas iluminados en el borde ("Edge-Lit"), así como estereogramas holográficos, se prefieren hologramas de reflexión, hologramas de Denisyuk, hologramas de transmisión. Se prefieren elementos ópticos como lentes,

espejos, espejos de desviación, filtros, deflectores, elementos de difracción, conductores de luz, guías de luz (guías de onda, de "waveguides"), discos de proyección y/o máscaras. Estos elementos ópticos muestran frecuentemente una selectividad de frecuencia dependiendo de cómo se expusieron los hologramas y de qué dimensiones tiene el holograma.

- 5 Además, mediante las composiciones de poliuretano según la invención también pueden producirse imágenes o representaciones holográficas como, por ejemplo, para retratos personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad o en general de imágenes o estructuras de imágenes para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, marcado de marcas, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, abonos transporte, imágenes y similares, así como imágenes que pueden representar datos digitales, entre otras cosas, también en combinación con los productos previamente representados. Las imágenes holográficas pueden tener la impresión de una imagen tridimensional, pero también pueden representar secuencias de imágenes, películas cortas o varios objetos distintos dependiendo desde qué ángulo se exponga éste, con qué fuente de luz (también móvil), etc. Debido a esta variedad de posibilidades de diseño, los hologramas, especialmente los hologramas de volumen, representan una solución técnica atractiva para la aplicación anteriormente mencionada.
- 10
- 15 Por tanto, es otro objeto de la presente invención el uso de los medios según la invención para registrar hologramas visuales y para la fabricación de elementos ópticos, imágenes, representaciones, así como un procedimiento para registrar hologramas usando los medios según la invención.

Ejemplos:

- 20 Los siguientes ejemplos se mencionan para explicar los fotopolímeros según la invención, pero no se entenderán como limitantes. A menos que indique de otro modo, todos los datos de porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

Ejemplo 1:

- 25 En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestano (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), así como 213,07 g de una disolución al 27 % de tiosulfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo (Desmodur® RFE, producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 42,37 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un sólido semicristalino.

Ejemplo 2:

- 30 En un matraz redondo de 250 ml se dispusieron 0,03 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestano, así como 150,34 g de una disolución al 27 % de tiosulfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 14,95 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 3,3 %. A continuación se añadieron gota a gota 44,33 g de monoacrilato de poli(ε-caprolactona) (Tone M100, producto de Dow Chemicals Inc.) y se mantuvo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un líquido viscoso.
- 35

Ejemplo 3:

- 40 En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestano, así como 189,52 g de una disolución al 27 % de trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato en acetato de etilo y se calentaron a 65 °C. A continuación se añadieron gota a gota 48,68 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se siguió manteniendo a 65 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un sólido semicristalino.

Ejemplo 4:

- 45 En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,06 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,03 g de Desmorapid Z, así como 122,6 g de una disolución al 27 % de tiosulfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 27,3 g de acrilato de hidroxipropilo y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un líquido amarillo claro.
- 50

Ejemplo 5:

En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,06 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,03 g de Desmorapid Z, 120,2 g de una disolución al 27 % de tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 29,7 g de acrilato de 4-hidroxibutilo y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un líquido amarillo claro.

Ejemplo 6:

En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,07 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,04 g de Desmorapid Z, 109,1 g de una disolución al 27 % de tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo y se calentaron a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 40,8 g de monometacrilato de polietilenglicol (PEM3, empresa LAPORTE Performance Chemicals UK LTD) y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a menos del 0,1 %. Después se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como un líquido amarillo claro.

Preparación del componente de polioli:

En un matraz de 1 l se dispusieron 0,18 g de octoato de estaño, 374,81 g de ε-caprolactona y 374,81 g de un polioliéter de politetrahidrofurano difuncional (peso equivalente 500 g/mol de OH) y se calentaron a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de sólidos (proporción de constituyentes no volátiles) se encontró en el 99,5 % en peso o por encima. A continuación se enfrió y el producto se obtuvo como un sólido ceroso.

Medio de comparación 1:

7,61 g del componente de polioli preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 0,50 g de acrilato de uretano del Ejemplo 1, 0,10 g de CGI 909 (CGI 909 es un producto experimental comercializado en el año 2008 por la empresa Ciba Inc., Basilea, Suiza) y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,02 g de perlas de vidrio de 20 µm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,41 g de Desmodur[®] XP 2410 (producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato basado en hexanodisocianato, proporción de iminooxadiazindiona de al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 %) y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 (catalizador de uretanización, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, EE.UU.) y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

Medio 1:

7,19 g del componente de polioli preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 1,00 g de acrilato de uretano del Ejemplo 1, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,02 g de perlas de vidrio de 20 µm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,33 g de Desmodur[®] XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,009 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

Medio 2:

6,98 g del componente de polioli preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 1,25 g de acrilato de uretano del Ejemplo 1, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,02 g de perlas de vidrio de 20 µm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,29 g de Desmodur[®] XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,009 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

Medio 3:

8,75 g del componente de polioli preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 3,75 g de acrilato de uretano del Ejemplo 1, 0,15 g de CGI 909 y 0,015 g de azul de metileno nuevo, 0,52 g de N-etilpirrolidona y 0,02 g de perlas de vidrio de 20 µm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30

°C, se añadieron 1,647 g de Desmodur® XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,009 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

5 **Medio 4:**

6,54 g del componente de polioliol preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 1,77 g de acrilato de uretano del Ejemplo 2, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,015 g de perlas de vidrio de 17 μm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,21 g de Desmodur® XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

10 **Medio 5:**

5,92 g del componente de polioliol preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 2,50 g de acrilato de uretano del Ejemplo 4, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,015 g de perlas de vidrio de 20 μm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,10 g de Desmodur® XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

15 **Medio 6:**

5,92 g del componente de polioliol preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 2,50 g de acrilato de uretano del Ejemplo 5, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,015 g de perlas de vidrio de 20 μm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,10 g de Desmodur® XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

20 **Medio 7:**

5,92 g del componente de polioliol preparado como se ha descrito antes se mezclaron con 2,50 g de acrilato de uretano del Ejemplo 6, 0,10 g de CGI 909 y 0,01 g de azul de metileno nuevo, 0,35 g de N-etilpirrolidona y 0,015 g de perlas de vidrio de 20 μm a 50 °C, de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se enfrió a 30 °C, se añadieron 1,10 g de Desmodur® XP 2410 y se mezclaron de nuevo. Finalmente se añadieron 0,006 g de Fomrez UL 28 y se mezclaron de nuevo brevemente. La masa líquida obtenida se transfirió luego a una placa de vidrio y allí se cubrió con una segunda placa de vidrio. Esta probeta de ensayo se curó 12 horas bajo 15 kg de peso a temperatura ambiente.

La Figura 1 muestra la instalación experimental holográfica con la que se midió la eficiencia de difracción (ED) de los medios. Los medios preparados como se ha descrito se ensayaron a continuación del siguiente modo para sus propiedades holográficas:

40 El haz de un láser de HeNe (longitud de onda de emisión de 633 nm) se convirtió con ayuda del filtro espacial (FE) y junto con la lente de colimación (LC) en un haz homogéneo paralelo. Las secciones transversales finales de la señal y el haz de referencia se determinan por los diafragmas de iris (I). El diámetro de la abertura del diafragma de iris asciende a 4 mm. Los divisores de haz dependientes de la polarización (DHP) dividen el haz de láser en dos haces coherentes igualmente polarizados. Por las plaquitas de $\lambda/2$, la potencia del haz de referencia se ajustó a 0,5 mW y la potencia del haz de señalización a 0,65 mW. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) con la muestra quitada. El ángulo de incidencia (α) del haz de referencia asciende a 21,8°, el ángulo de incidencia (β) del haz de señalización asciende a 41,8°. En el sitio de la muestra (medio), el campo de interferencia de los dos haces solapantes generó una retícula de rayas claras y oscuras que se encuentran perpendiculares al bisector del ángulo de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia entre rayas en el medio asciende a ~225 nm (índice de refracción del medio supuesto a ~1,49).

Los hologramas se escribieron en el medio de la siguiente forma: ambos obturadores (O) están abiertas para el tiempo de exposición t.

Después, con los obturadores (O) cerrados, el medio se dejó 5 minutos de tiempo para la difusión de los monómeros de escritura todavía no polimerizados.

5 Los hologramas escritos se leyeron ahora de la siguiente forma. El obturador del haz de señalización permaneció cerrado. El obturador del haz de referencia estaba abierto. El diafragma de iris del haz de referencia se cerró a un diámetro de < 1 mm. Así que consiguió que el haz siempre se encontrara completamente en el holograma previamente descrito para todos los ángulos de giro (Ω) del medio. Asistida por ordenador, la mesa giratoria cubrió ahora el intervalo de ángulos de $\Omega = 0^\circ$ a $\Omega = 20^\circ$ con un incremento de ángulo de $0,05^\circ$. A cada ángulo alcanzado Ω , las potencias del haz transmitido en el orden cero se midieron mediante el detector D correspondiente y las potencias del haz difractado en el primer orden mediante el detector D. La eficiencia de difracción se obtuvo a cada ángulo alcanzado Ω como el cociente de:

Potencia en el detecto del haz difraccionado / (Potencia en el detector del haz difraccionado + Potencia en el detector del haz transmitido)

15 Se determinó la eficiencia de difracción (ED) máxima del holograma, es decir, su valor de pico. Además, eventualmente tuvo que cambiarse la posición del detector del haz difraccionado para determinar este valor máximo.

Para una formulación, este procedimiento se repitió eventualmente varias veces para distintos tiempos de exposición t en distintos medios para determinar a qué dosis de energía media del haz de láser incidente en la escritura del hologramas la ED pasa al valor de saturación. La dosis de energía media E resulta del siguiente modo:

$$E \text{ (mJ/cm}^2\text{)} = 2 \cdot [(0,50 \text{ mW} + 0,67 \text{ mW}) \cdot t \text{ (s)}] / [\pi \cdot 0,4^2 \text{ cm}^2]$$

20 A este respecto resultaron los siguientes valores de medición para ED a la dosis E:

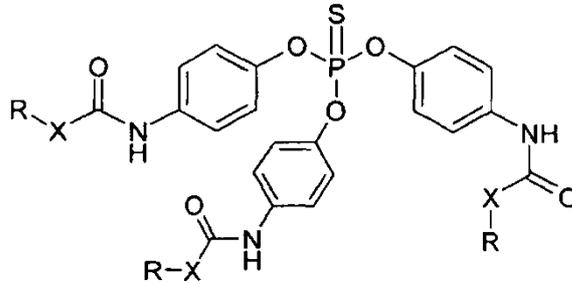
Ejemplo	Acrilato de uretano	Contenido de acrilato de uretano en % en peso	Dosis (mJ/cm ²)	ED [%]
Medio comparativo	Ejemplo 1	5	4,56	11
Medio 1	Ejemplo 1	10	4,56	52
Medio 2	Ejemplo 1	12,5	4,56	57
Medio 3	Ejemplo 1	25	4,56	88
Medio 4	Ejemplo 2	17,7	12,5	77
Medio 5	Ejemplo 4	25	4,56	69
Medio 6	Ejemplo 5	25	4,56	85
Medio 7	Ejemplo 6	25	4,56	60

25 La eficiencia de difracción ED obtenida para los medios holográficos en el experimento anteriormente descrito normalmente ascenderá a más del 50 %, ya que entonces se difracta al menos la mitad de la luz incidente. Esto conduce, en el intervalo visible completo, a hologramas útiles, claros y de alto contraste en el sentido de la descripción anterior.

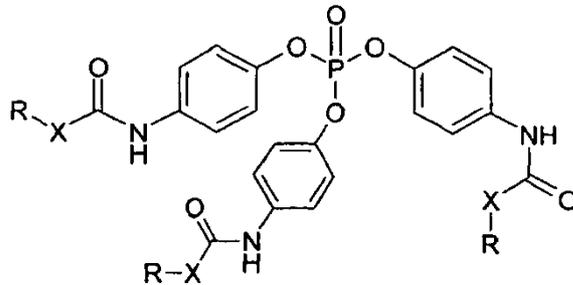
30 Los valores hallados para la eficiencia de difracción ED y la dosis necesaria muestran que los fotopolímeros basados en los acrilatos de uretano según la invención, en los que el contenido de acrilato de uretano asciende a más del o igual al 10 por ciento en peso, son muy adecuados como medios holográficos en el sentido de la descripción anterior. Pueden obtenerse medios holográficos especialmente buenos cuando el contenido de acrilato de uretano ascienda a más del o igual al 15 por ciento en peso.

REIVINDICACIONES

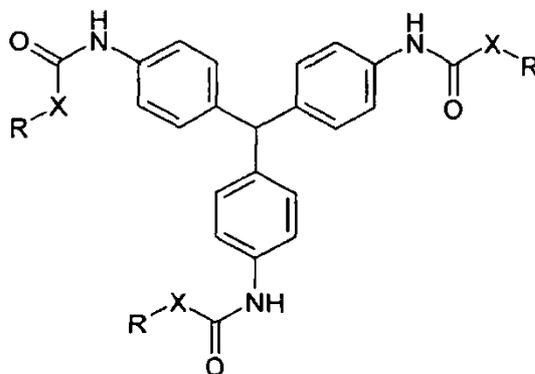
1.- Composiciones de poliuretano que comprenden un componente de monómero de escritura a) que contiene por lo menos el 10 % en peso referido a la composición total de uno o varios uretanos insaturados a) de fórmulas (I) a (III) como monómeros de escritura y compuestos poliméricos o precursores de matriz correspondientes como matriz para los monómeros de escritura



Fórmula (I)



Fórmula (II)



Fórmula (III)

en las que

10 R es, independientemente entre sí, respectivamente un grupo curable por radiación y

X es, independientemente entre sí, respectivamente un enlace sencillo entre R y C=O o un resto de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que dado el caso contiene heteroátomos y/o que dado el caso está sustituido con grupos funcionales.

15 2.- Composiciones de poliuretano según la reivindicación 1, caracterizadas porque en las fórmulas (I) a (III) R es un grupo éter vinílico, acrilato o metacrilato.

3.- Composiciones de poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, caracterizadas porque en las fórmulas (I) a (III) el grupo X es respectivamente un grupo oxialquileno o polioxialquileno lineal o ramificado.

4.- Composiciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque los monómeros de escritura a) se presentan con referencia a la formulación total en cantidades del 20 al 50 % en peso.

- 5.- Composiciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque éstas comprenden como componentes de síntesis para la matriz
- un componente de isocianato b)
 - un componente reactivo con isocianato c)
- 5 así como uno o varios fotoiniciadores d).
- 6.- Procedimiento para la preparación de medios adecuados para registrar hologramas visuales, en el que las composiciones de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5 se aplican sobre un sustrato o en un molde y se curan.
- 10 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque inicialmente se proporciona una mezcla de los componentes de las composiciones de poliuretano y el componente b) sólo se mezcla finalmente inmediatamente antes de la aplicación.
- 8.- Medios adecuados para registrar hologramas visuales que pueden obtenerse según un procedimiento según la reivindicación 6 ó 7.
- 15 9.- Uso de medios según la reivindicación 8 para registrar hologramas visuales o para la fabricación de elementos, imágenes, representaciones ópticos.
- 10.- Procedimiento para registrar hologramas, en el que los medios según la reivindicación 8 se exponen mediante haz de láser.

Fig.1

