

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 808**

51 Int. Cl.:  
**G11B 7/245** (2006.01)  
**G03F 7/027** (2006.01)  
**G03H 1/00** (2006.01)  
**G11B 7/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09013771 .2**  
96 Fecha de presentación: **03.11.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2317511**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Formulaciones de fotopolímeros con módulo mecánico ajustable Guv**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**31.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**31.05.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Weiser, Marc-Stephen;**  
**Rölle Thomas;**  
**Bruder, Friedrich-Karl;**  
**Fäcke, Thomas y**  
**Hönel, Dennis**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 381 808 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

Formulaciones de fotopolímeros con módulo mecánico ajustable  $G_{UV}$

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar medios holográficos, expuestos a la luz que contienen una formulación de fotopolímeros. Otro objeto de la invención es un medio holográfico expuesto a la luz, que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

En el documento WO 2008/125229 A1 se describen formulaciones de fotopolímeros que pueden usarse para preparar medios holográficos. Las formulaciones de fotopolímeros dadas a conocer comprenden polímeros de matriz a base de poliuretano, monómeros de escritura a base de acrílico así como fotoiniciadores. Los medios holográficos que pueden obtenerse con ayuda de las formulaciones de fotopolímeros se caracterizan por una alta luminosidad, lo que se describe físicamente mediante su alto contraste de índice de refracción ( $\Delta n$ ).

En el caso del procedimiento conocido no es posible variar las propiedades mecánicas de los medios holográficos expuestos a la luz obtenidos con  $\Delta n$  esencialmente constante. Así se modifica también el valor de  $\Delta n$  en este caso con una modificación de estas propiedades modificando la composición química. Una variación de las propiedades mecánicas sin modificación significativa del contraste de índice de refracción es deseable sin embargo en muchos casos, dado que según en cada caso el campo de uso se ajustan requisitos muy distintos con respecto a la mecánica en medios holográficos. Así pueden laminarse sobre un sustrato por ejemplo medios con un módulo mecánico inferior a 0,7 MPa sin adhesivo adicional. Por otro lado puede ser deseable obtener medios que sean insensibles contra el deterioro mediante influencias externas. Esto puede garantizarse entonces cuando los medios presentan un módulo alto en el intervalo de 15 MPa y más.

Además tiene importancia decisiva particularmente en el ámbito de uso de hologramas como característica de seguridad poder ajustar las propiedades mecánicas en cada caso como se desee, sin que se modifique por ello de manera significativa simultáneamente el valor de  $\Delta n$ . Así puede ser justamente deseable que un medio holográfico expuesto a la luz no pueda separarse de manera no destructiva de un producto marcado, tal como un documento de identificación. Para ello son adecuados medios con una consistencia de tipo de goma blanda que presentan un correspondiente módulo bajo en el intervalo de menos de 0,7 MPa. Sin embargo a la inversa puede ser necesario también justamente permitir una transferencia no destructiva. En este caso el medio debía presentar una mayor rigidez, lo que corresponde a un módulo en el intervalo de 15 MPa y más. Estos diversos aspectos no pueden realizarse con el procedimiento conocido en el estado de la técnica.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para preparar medios holográficos expuestos a la luz, con cuya ayuda pueden obtenerse medios con un módulo  $G_{UV}$  variable en el intervalo entre 0,1 MPa y 160 MPa y un  $\Delta n \geq 0,008$ .

Este objetivo se alcanza mediante un procedimiento, en el que se proporciona

i) una formulación de fotopolímeros que comprende,

A) polímeros de matriz como red amorfa

B) una combinación de un monómero de escritura monofuncional y de un monómero de escritura multifuncional

C) un sistema de fotoiniciadores

D) opcionalmente un componente que no puede fotopolimerizarse

E) dado el caso catalizadores, estabilizadores de radicales, disolventes, aditivos así como otros coadyuvantes y/o aditivos,

ii) la formulación de fotopolímeros se lleva en forma de medios

iii) los medios se someten a un experimento de exposición a la luz holográfico, para escribir el holograma y

iv) el medio se expone por completo a radiación UV para fijar el holograma

tratándose en caso de los monómeros de escritura de compuestos funcionalizados con acrilato y/o metacrilato, siendo el contenido total de monómeros de escritura en la formulación de fotopolímeros  $\geq 30$  % en peso y  $\leq 45$  % en peso, presentando la formulación de fotopolímeros expuesta a la luz un módulo  $G_0 < 0,7$  MPa y ajustándose el módulo  $G_{UV}$  de la formulación de fotopolímeros expuesta a la luz en el intervalo previsto entre 0,1 y 160 MPa a través de la razón de la proporción relativa del monómero de escritura monofuncional con respecto a la proporción relativa del monómero de escritura multifuncional en el contenido total de monómero de escritura de manera que se hace efectivo un módulo alto mediante una proporción relativamente alta del monómero de escritura multifuncional y

un módulo bajo mediante una proporción relativamente alta del monómero de escritura monofuncional en el contenido total de monómero de escritura.

Con ayuda del procedimiento según la invención pueden obtenerse medios holográficos, que presentan tras la exposición con radiación UV un módulo mecánico  $G_{UV}$  en el intervalo entre 0,1 y 160 MPa. Por tanto es posible, según en cada caso el perfil de uso deseado, preparar medios con módulos definidos en el intervalo mencionado que apenas se diferencian en su contraste de índice de refracción  $\Delta n$ . Esto tiene la ventaja para el fabricante de formulaciones de fotopolímeros de que con un número limitado de componentes adecuados pueden proporcionarse formulaciones de fotopolímeros que satisfagan distintos requisitos con respecto a su aplicación y su uso, en las que es decisivo el módulo mecánico, sin deber aceptar compromisos por el usuario final en la luminosidad de los hologramas.

Particularmente, los medios holográficos, expuestos a la luz pueden presentar un módulo  $G_{UV}$  en el intervalo entre 0,3 MPa y 40 MPa, preferentemente entre 0,7 MPa y 15 MPa.

Según una forma de realización preferente de la invención se prevé que los monómeros de escritura y los polímeros de matriz se seleccionen de manera que el índice de refracción de cada uno de los dos monómeros de escritura o bien sea en al menos 0,05 unidades mayor que el índice de refracción de los polímeros de matriz o bien el índice de refracción de cada uno de los dos monómeros de escritura sea al menos 0,05 unidades menor que el índice de refracción de los polímeros de matriz.

Los polímeros de matriz pueden ser preferentemente poliuretanos. Los poliuretanos pueden prepararse particularmente mediante la reacción de un componente que lleva grupos NCO y de un componente reactivo con NCO, presentando al menos uno de los dos componentes un peso equivalente superior a 200 g/mol, preferentemente superior a 350 g/mol y no produciéndose además preferentemente en la estructura principal polimérica ninguna estructura cíclica. Se prefieren especialmente poliuretanos que presentan en el estado curado completamente una temperatura de transición vítrea  $T_G < -45$  °C.

En caso de los polímeros de matriz A) puede tratarse preferentemente de poliuretanos que pueden obtenerse particularmente mediante la reacción de un componente isocianato a) con un componente reactivo con isocianato b).

El componente isocianato a) comprende preferentemente poliisocianatos. Como poliisocianatos pueden usarse todos los compuestos en sí conocidos por el experto o sus mezclas que presentan en promedio dos o más funciones NCO por molécula. Éstos pueden ser de base aromática, aralifática, alifática o cicloalifática. En cantidades subordinadas pueden usarse conjuntamente también monoisocianatos y/o poliisocianatos que contienen grupos insaturados.

Por ejemplo son adecuados diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isofozona (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, el bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano isomérico y sus mezclas de cualquier contenido isomérico, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, los diisocianatos de ciclohexanodimetileno isoméricos, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4'-o 4,4'-difenilmetano y/o 4,4',4''-trisisocianato de trifenilmetano.

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

Se prefiere el uso de poliisocianatos a base de di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

De manera especialmente preferente se trata en caso de los poliisocianatos del componente a) de di- o triisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos di- u oligomerizados.

Se prefieren muy especialmente isocianuratos, uretdionas y/o iminooxadiazindionas que se basan en HDI así como 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano o sus mezclas.

Igualmente pueden usarse como componente a) prepolímeros con función NCO con grupos uretano, alofanato, biuret y/o amido. Los prepolímeros del componente a) se obtienen de manera y modo en sí bien conocido por el experto mediante la reacción de isocianatos monoméricos, oligoméricos o poliisocianatos a1) con compuestos reactivos con isocianato a2) en estequiometría adecuada usando opcionalmente catalizadores y disolventes.

Como poliisocianatos a1) son adecuados todos los di- y triisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos en sí conocidos por el experto, siendo insignificantes si se obtuvieron éstos por medio de fosgenación o según procedimientos sin fosgeno. Además pueden usarse también los productos secundarios de alto peso molecular en sí bien conocidos por el experto de di- y/o triisocianatos monoméricos con estructura uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona respectivamente de manera individual o en cualquier mezcla entre sí.

Ciertos ejemplos de di- o triisocianatos monoméricos adecuados, que pueden usarse como componente a1), son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)-octano, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano (TIN), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno.

- 5 Como compuestos reactivos con isocianato a2) para construir los prepolímeros se usan preferentemente compuestos con función OH. Éstos son análogos a los compuestos con función OH tal como se describen a continuación para el componente b).

10 Ciertos compuestos con función OH preferidos en a2) son poliéster- y/o poliéterpolioles con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 6200 g/mol. Se prefieren especialmente poliéterpolioles difuncionales basados en etilenglicol y propilenglicol, constituyendo la proporción de propilenglicol al menos un 40 % en peso, así como polímeros de tetrahidrofurano con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 4100 g/mol así como poliésterpolioles alifáticos con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 3100 g/mol.

15 Se prefieren muy especialmente poliéterpolioles difuncionales basados en etilenglicol y propilenglicol, constituyendo la proporción de propilenglicol al menos un 80 % en peso (particularmente polipropilenglicoles puros), así como polímeros de tetrahidrofurano con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2100 g/mol. Igualmente se prefieren muy especialmente productos de adición de butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona (particularmente  $\epsilon$ -caprolactona) a alcoholes di-, tri- o polifuncionales alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (particularmente a alcoholes alifáticos difuncionales con 3 a 12 átomos de carbono). Estos productos de adición tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 g/mol a 1400 g/mol.

Los alofanatos pueden usarse también en mezcla con otros prepolímeros u oligómeros del componente a1). En estos casos es ventajoso el uso de compuestos con función OH con funcionalidades de 1 a 3,1. En caso de uso de alcoholes monofuncionales se prefieren aquellos con de 3 a 20 átomos de carbono.

25 Es igualmente posible el uso de aminas para preparar prepolímeros. Son adecuadas por ejemplo etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina, diaminociclohexano, diaminobenceno, diaminobisfenilo, poliaminas difuncionales tales como por ejemplo las Jeffamine<sup>®</sup>, polímeros terminados con amina con masas molares numéricas medias hasta 10000 g/mol o cualquiera de sus mezclas entre sí.

30 Para preparar prepolímeros que contienen grupos biuret se hace reaccionar isocianato en exceso con amina, produciéndose un grupo biuret. Como aminas son adecuadas en este caso para la reacción con los di-, tri y poliisocianatos mencionados todas las aminas oligoméricas o poliméricas, primarias o secundarias, difuncionales del tipo mencionadas anteriormente. Se prefieren biurets alifáticos a base de aminas alifáticas e isocianatos alifáticos. Se prefieren especialmente biurets de bajo peso molecular con masas molares numéricas medias inferiores a 2000 g/mol basados en diaminas alifáticas o poliaminas difuncionales y diisocianatos alifáticos, particularmente HDI y TMDI.

35 Prepolímeros preferidos son uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 10000 g/mol, se prefieren especialmente uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y polioles con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 6200 g/mol o (poli-)aminas con masas molares numéricas medias inferiores a 3000 g/mol y se prefieren muy especialmente alofanatos de HDI o TMDI y poliéterpolioles difuncionales (particularmente polipropilenglicoles) con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2100 g/mol, uretanos de HDI o TMDI a base de productos de adición de butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona (particularmente  $\epsilon$ -caprolactona) a alcoholes di-, tri o polifuncionales alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (particularmente a alcoholes difuncionales alifáticos con 3 a 12 átomos de carbono) con masas molares numéricas medias de 500 g/mol a 3000 g/mol, de manera particularmente preferente de 1000 g/mol a 2000 g/mol (particularmente en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos) o uretanos de HDI o TMDI a base de poliéterpolioles trifuncionales (particularmente polipropilenglicol) con masas molares numéricas medias entre 2000 g/mol y 6200 g/mol así como biurets de HDI o TMDI con aminas difuncionales o poliaminas con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 1400 g/mol (particularmente también en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos).

50 Los prepolímeros descritos anteriormente presentan preferentemente contenidos residuales de isocianato monomérico libre inferior al 2 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente inferior al 0,5 % en peso.

55 Lógicamente, el componente isocianato puede contener proporcionalmente además de los prepolímeros descritos otros componentes de isocianato. Para ello se tienen en consideración di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. También pueden usarse mezclas de tales di-, tri- o poliisocianatos. Ciertos ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI), los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas de cualquier

5 contenido isomérico, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, los diisocianatos de ciclohexanodimetileno isoméricos, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano, 4,4',4''-triiisocianato de trifenilmetano o sus derivados con estructuras uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren poliisocianatos a base de diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados, que se liberaron mediante procedimientos adecuados de diisocianato en exceso, particularmente los del diisocianato de hexametileno. Se prefieren especialmente los isocianuratos, uretdionas e iminooxadiazindionas oligoméricas del HDI así como sus mezclas.

10 También dado el caso es posible que el componente isocianato a) contengan proporcionalmente isocianatos que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos reactivos con isocianato etilénicamente insaturados. Se usan preferentemente según esto como compuestos reactivos con isocianato etilénicamente insaturados derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados tales como acrilatos, metacrilatos, maleinatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, así como compuestos que contienen unidades de viniléter, propeniléter, aliléter y dicitlopentadienilo, que presentan al menos un grupo reactivo frente a isocianatos, éstos son de manera especialmente preferente acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianato. Como acrilatos o metacrilatos con función hidroxilo se tienen en consideración por ejemplo compuestos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 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( $\epsilon$ -caprolactona), tales como por ejemplo Tone<sup>®</sup> M100 (Dow, EE.UU.), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetra(met)acrilatos con función hidroxilo de alcoholes polihidroxilados tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilado, propoxilado o alcoxilado o sus mezclas técnicas. Además son adecuados compuestos reactivos con isocianato oligoméricos o poliméricos insaturados que contienen grupos acrilato y/o metacrilato solos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. la proporción en isocianatos que se hacen reaccionar parcialmente con compuestos reactivos con isocianato etilénicamente insaturados en el componente isocianato a) asciende a del 0 % al 99 %, preferentemente del 0 % al 50 %, de manera especialmente preferente del 0 % al 25 % y de manera muy especialmente preferente del 0 % al 15 %.

30 Dado el caso también es posible que el componente isocianato a) mencionado anteriormente contenga completa o proporcionalmente isocianatos que se hacen reaccionar completa o parcialmente con agentes de bloqueo conocidos por el experto a partir de la tecnología de revestimiento. Como ejemplo de agente de bloqueo se mencionan: alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles así como aminas, tales como por ejemplo butanonaoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico del ácido malónico, éster acetoacético, acetonaoxima, 3,5-dimetilpirazol,  $\epsilon$ -caprolactama, N-terc-butil-bencilamina, éster de ciclopentanonacarboxietilo o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo.

35 Como componente b) pueden usarse en sí todos los compuestos polifuncionales, reactivos con isocianato, que presentan en promedio al menos 1,5 grupos reactivos con isocianato por molécula.

Los grupos reactivos con isocianato en el contexto de la presente invención son preferentemente grupos hidroxilo, amino o tio, prefiriéndose especialmente compuestos hidroxílicos.

40 Ciertos compuestos polifuncionales, reactivos con isocianato adecuados son por ejemplo poliéster-, poliéter-, policarbonato-, poli(met)acrilato- y/o poliuretano polioles.

Además son adecuados como elementos del componente b) como compuestos polifuncionales, reactivos con isocianato también alcoholes di, tri o polifuncionales alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular, es decir con pesos moleculares inferiores a 500 g/mol, de cadena corta, es decir que contienen de 2 a 20 átomos de carbono.

45 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, dietiloctanodioles 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), (éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico del) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Ciertos ejemplos de trioles adecuados son trimetiloetano, trimetilolpropano o glicerina. Ciertos alcoholes con funcionalidad superior adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol.

Como poliésterpolioles son adecuados por ejemplo poliésterdioles lineales o poliésterpolioles ramificados, tal como se obtienen de manera conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos con alcoholes polihidroxilados de una funcionalidad OH  $\geq$  2.

55 Ejemplos de tales ácidos di- o policarboxílicos o anhídridos son ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico así como anhídridos de ácido tales como anhídrido del ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o cualquiera de sus mezclas entre sí.

Ejemplos de tales alcoholes adecuados son etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12, trimetilopropano, glicerina o cualquiera de sus mezclas entre sí.

- 5 Poliésterpolioles preferidos se basan en alcoholes alifáticos y mezclas de ácidos alifáticos y aromáticos y tienen masas molares numéricas medias entre 500 g/mol y 10000 g/mol y funcionalidades entre 1,8 y 6,1.

- 10 Poliésterpolioles especialmente preferidos se basan en dioles alifáticos tales como butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, neopentilglicol, etanodiol, propilenglicol, 1,3-butilenglicol, di-, tri-, polietilenglicol, di-, tri- y/o tetrapropilenglicol o mezclas de los dioles mencionados anteriormente con alcoholes alifáticos con funcionalidad superior tales como trimetilopropano y/o pentaeritritol, constituyendo la proporción de los alcoholes con funcionalidad superior preferentemente menos del 50 por ciento en peso (de manera particularmente preferente menos del 30 por ciento en peso) con respecto a la cantidad total del alcohol usado, en relación con ácidos di- o policarboxílicos o anhídridos tales como ácido adípico y/o ácido succínico o mezclas de ácidos policarboxílicos alifáticos o anhídridos mencionados anteriormente con ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos tales como ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, constituyendo la proporción de los ácidos policarboxílicos aromáticos o anhídridos preferentemente menos del 50 por ciento en peso (de manera particularmente preferente menos del 30 por ciento en peso) con respecto a la cantidad total de los ácidos policarboxílicos o anhídridos individuales. Poliésterpolioles especialmente preferidos tienen masas molares numéricas medias entre 1000 g/mol y 6000 g/mol y funcionalidades entre 1,9 y 3,3.

- 20 Los poliésterpolioles pueden basarse también en materias primas naturales tal como aceite de ricino. Igualmente es posible que los poliésterpolioles se basen en homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, tal como pueden obtenerse preferentemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas en el contexto de una polimerización de lactona de apertura de anillo tal como butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona a compuestos con función hidroxilo tales como alcoholes polihidroxilados de una funcionalidad OH  $\geq 2$  o polioles de una funcionalidad superior a 1,8 por ejemplo del tipo mencionado anteriormente.

- 25 Polioles preferidos, que se usan en este caso como iniciadores, son poliésterpolioles de una funcionalidad de 1,8 a 3,1 con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 4000 g/mol, se prefieren especialmente poli(tetrahidrofuranos) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y masas molares numéricas medias de 500 g/mol a 2000 g/mol (particularmente de 600 g/mol a 1400 g/mol). Como productos de adición son butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona, prefiriéndose especialmente  $\epsilon$ -caprolactona.

- 30 Tales poliésterpolioles tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 400 g/mol a 6000 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 g/mol a 3000 g/mol. Su funcionalidad OH asciende preferentemente a de 1,8 a 3,5, de manera especialmente preferente de 1,9 a 2,2.

Policarbonatopolioles adecuados son accesibles de manera en sí conocida mediante la reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

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

Dioles o mezclas adecuados comprenden los alcoholes polihidroxilados mencionados en sí en el contexto de los segmentos de poliéster de una funcionalidad OH  $\geq 2$ , preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol, o también pueden convertirse los poliésterpolioles en policarbonatopolioles.

- 40 Tales policarbonatopolioles tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 400 g/mol a 4000 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 g/mol a 2000 g/mol. La funcionalidad OH de estos polioles asciende a preferentemente de 1,8 a 3,2, de manera especialmente preferente de 1,9 a 3,0.

Poliésterpolioles adecuados son productos de poliadición construidos dado el caso en bloques de éteres cíclicos a moléculas iniciadoras con función OH o NH.

- 45 Éteres cíclicos adecuados son por ejemplo óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, así como cualquiera de sus mezclas.

Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxilados mencionados en sí en el contexto de los poliésterpolioles de una funcionalidad OH  $\geq 2$  así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes.

- 50 Poliésterpolioles preferidos son aquéllos del tipo mencionado anteriormente exclusivamente a base de óxido de propileno o copolímeros estadísticos o de bloque a base de óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquileo, siendo la proporción de óxido de 1-alquileo no superior al 80 % en peso. Se prefieren especialmente homopolímeros de óxido de propileno así como copolímeros estadísticos o de bloque, que presentan unidades de oxietileno, oxipropileno y/u oxibutileno, constituyendo la proporción de las unidades de oxipropileno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno, oxipropileno y oxibutileno al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 45 % en peso. Oxipropileno y oxibutileno comprenden según esto todos los respectivos isómeros C3 y C4 lineales y ramificados.

55

Tales poliéterpolioles tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 250 g/mol a 10000 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 g/mol a 8500 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 600 g/mol a 4500 g/mol. La funcionalidad OH asciende preferentemente de 1,5 a 4,0, de manera especialmente preferente de 1,8 a 3,1 y de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 2,2.

- 5 Como poliéterpolioles especiales se usan preferentemente aquéllos que están compuestos por un componente reactivo con isocianato que comprende copolímeros de múltiples bloques con función hidroxilo del tipo  $Y(X_i-H)_n$  con  $i = 1$  a 10 y  $n = 2$  a 8 y pesos moleculares promediados en número superiores a 1500 g/mol, estando contruidos los segmentos  $X_i$  respectivamente de unidades de oxialquileno de fórmula (I),



- 10 en la que R es un resto hidrógeno, alquilo o arilo, que puede estar también sustituido o interrumpido por heteroátomos (tales como oxígenos de éter), Y es el respecto iniciador y la proporción de los segmentos  $X_i$  constituye con respecto a la cantidad total de los segmentos  $X_i$  e Y al menos el 50 % en peso.

- Los bloques exteriores  $X_i$  constituyen, a este respecto, al menos el 50 % en peso, preferentemente el 66 % en peso de la masa molar total de  $Y(X_i-H)_n$  y están compuestos por unidades monoméricas que obedecen a la fórmula (1).  
15 Preferentemente, n es en  $Y(X_i-H)_n$  un número de 2 a 6, de manera especialmente preferente 2 ó 3 y de manera muy especialmente preferente igual a 2. Preferentemente, i es en  $Y(X_i-H)_n$  un número de 1 a 6, de manera especialmente preferente de 1 a 3 y de manera muy especialmente preferente igual a 1.

- En la fórmula (I), R es preferentemente un hidrógeno, un grupo metilo, butilo, hexilo u octilo o un resto alquilo que contiene grupos éter. Los restos alquilo que contienen grupos éter preferidos son aquéllos a base de unidades de oxialquileno.  
20

Los copolímeros de múltiples bloques  $Y(X_i-H)_n$  tienen preferentemente pesos moleculares promediados en número superiores a 1200 g/mol, de manera especialmente preferente superiores a 1950 g/mol, sin embargo preferentemente no superiores a 12000 g/mol, de manera especialmente preferente no superiores a 8000 g/mol.

- Los bloques  $X_i$  pueden ser homopolímeros de unidades de repetición de oxialquileno exclusivamente iguales. También pueden estar contruidos estadísticamente de distintas unidades de oxialquileno o por su parte en bloques de distintas unidades de oxialquileno.  
25

Preferentemente, los segmentos  $X_i$  se basan exclusivamente en óxido de propileno o mezclas estadísticas o en bloques de óxido de propileno con otros óxidos de 1-alquileno, siendo la proporción en otros óxidos de 1-alquileno no superior al 80 % en peso.

- 30 Se prefieren especialmente como segmentos  $X_i$  homopolímeros de óxido de propileno así como copolímeros estadísticos o de bloque, las unidades de oxietileno y/u oxipropileno, constituyendo la proporción de las unidades de oxipropileno con respecto a la cantidad total de todas las unidades de oxietileno y oxipropileno al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 40 % en peso.

- Los bloques  $X_i$  se añaden tal como se describe más adelante mediante la polimerización de apertura de anillo de los óxidos de alquileno descritos anteriormente a un bloque iniciador con función hidroxilo o amino de n-veces  $Y(H)_n$ .  
35

El bloque interior Y, que está contenido en menos del 50 % en peso, preferentemente de menos del 34 % en peso en  $Y(X_i-H)_n$ , está compuesto por estructuras poliméricas difuncionales y/o con función hidroxilo superior a base de éteres cíclicos o está contruido por unidades estructurales de policarbonato, poliéster, poli(met)acrilato, resina epoxídica y/o poliuretano difuncionales y/o con función hidroxilo superior o correspondientes híbridos.

- 40 Poliésterpolioles adecuados son poliésterpolioles lineales o poliésterpolioles ramificados, tal como pueden prepararse de manera conocida a partir de ácidos di o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos tales como ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico así como anhídridos de ácido tales como anhídrido del ácido o-ftálico, trimelítico o succínico o cualquiera de sus mezclas con alcoholes polihidroxilados tales como por ejemplo etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilolciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12 o sus mezclas dado el caso usando conjuntamente polioles funcionales superiores tales como trimetilolpropano o glicerina. Como alcoholes polihidroxilados para preparar poliésterpolioles se tienen en cuenta naturalmente también compuestos di- y polihidroxilados cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso molecular o sus mezclas para preparar poliésteres.  
45  
50

- Los poliésterpolioles pueden basarse también en materias primas naturales tales como aceite de ricino. Es igualmente posible que los poliésterpolioles se basen en homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, tales como  
55

pueden obtenerse preferentemente mediante la adición de lactonas o mezclas de lactonas tales como butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona a compuestos con función hidroxilo tales como alcoholes polihidroxilados de una funcionalidad OH de preferentemente 2, por ejemplo del tipo mencionado anteriormente.

5 Tales poliésterpolioles tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 400 g/mol a 1400 g/mol.

Policarbonatopoliolios adecuados son accesibles de manera en sí conocida mediante la reacción de carbonatos orgánicos o fosgeno con dioles o mezclas de dioles.

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

10 Dioles o mezclas adecuados comprenden los alcoholes polihidroxilados mencionados en sí en el contexto de los poliésterpolioles de una funcionalidad OH de 2, preferentemente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 3-metilpentanodiol. Los poliésterpolioles también pueden convertirse en policarbonatopoliolios. De manera especialmente preferente se usan, en caso de la reacción de los alcoholes mencionados para dar policarbonato poliolios, carbonato de dimetilo o dietilo.

15 Tales policarbonatopoliolios tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 400 g/mol a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 500 g/mol a 1400 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 650 g/mol a 1000 g/mol.

20 Poliéterpolioles adecuados son dado el caso productos de poliadición construidos en bloque de éteres cíclicos a moléculas iniciadoras con función OH o NH. Como poliéterpolioles son por ejemplo los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorhidrina, así como sus productos de adición mixta y productos de injerto, así como los poliéterpolioles obtenidos mediante condensación de alcoholes polihidroxilados o mezclas de los mismos y los poliéterpolioles obtenidos mediante alcoxilación de alcoholes polihidroxilados, aminas y aminoalcoholes.

Polímeros adecuados de éteres cíclicos son particularmente polímeros de tetrahidrofurano.

25 Como iniciadores pueden usarse los alcoholes polihidroxilados mencionados en sí en el contexto de los poliésterpolioles así como aminas primarias o secundarias y aminoalcoholes de una funcionalidad OH o NH de 2 a 8, preferentemente de 2 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 3, de manera muy especialmente preferente igual a 2.

30 Tales poliéterpolioles tienen preferentemente masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 400 g/mol a 1400 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 650 g/mol a 1000 g/mol.

Como poliéterpolioles usados como iniciadores se usan preferentemente los polímeros de tetrahidrofurano.

Lógicamente pueden usarse también mezclas de los componentes descritos anteriormente para el bloque interior Y.

35 Componentes preferidos para el bloque interior Y son polímeros de tetrahidrofurano así como policarbonatopoliolios y poliésterpolioles alifáticos así como polímeros de  $\epsilon$ -caprolactona con masas molares numéricas medias inferiores a 3100 g/mol.

Componentes especialmente preferidos para el bloque interior Y son polímeros difuncionales de tetrahidrofurano así como policarbonatopoliolios y poliésterpolioles difuncionales alifáticos así como polímeros de  $\epsilon$ -caprolactona con masas molares numéricas medias inferiores a 3100 g/mol.

40 De manera muy especialmente preferente, el segmento iniciador Y se basa en policarbonatopoliolios, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o polímeros difuncionales, alifáticos de tetrahidrofurano con masas molares numéricas medias superiores a 500 g/mol e inferiores a 2100 g/mol.

Copolímeros de bloque usados preferentemente de la estructura  $Y(X_i-H)_n$  están compuestos en más del 50 por ciento en peso por los bloques  $X_i$  descritos anteriormente como según la invención y tienen una masa molar promediada en número superior a 1200 g/mol.

45 Copoliolios de bloque especialmente preferidos están compuestos en menos del 50 por ciento en peso por poliéster alifático, policarbonatopoliol alifático o poli-THF y en más del 50 por ciento en peso por los bloques  $X_i$  descritos anteriormente como según la invención y tienen una masa molar promediada en peso superior a 1200 g/mol. Los copolímeros de bloque especialmente preferidos están compuestos en menos del 50 por ciento en peso de policarbonatopoliol alifático, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o poli-THF y en más del 50 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  descritos anteriormente como según la invención y tienen una masa molar promediada en número superior a 1200 g/mol.

Copolímeros de bloque muy especialmente preferidos están compuestos en menos del 34 por ciento en peso de

policarbonatopoliol alifático, poli( $\epsilon$ -caprolactona) o poli-THF y en más del 66 por ciento en peso de los bloques  $X_i$  descritos anteriormente como según la invención y tienen una masa molar promediada en número superior a 1950 g/mol e inferior a 9000 g/mol.

5 Los copoliolos de bloque descritos se preparan mediante el procedimiento de adición de óxido de alquileo. Por un lado tiene importancia industrial la adición catalizada de manera básica de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff  $Y(H)_n$ , por otro lado cobra importancia  
 10 crecientemente el uso de compuestos de cianuro metálico doble ("catalizadores DMC") para realizar esta reacción. El hidrógeno unido a N, O o S se designa como hidrógeno activo según Zerewitinoff (a veces también sólo como "hidrógeno activo"), cuando produce metano según un procedimiento detectado por Zerewitinoff mediante la  
 15 reacción con yoduro de metilmagnesio. Ciertos ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo según Zerewitinoff son compuestos que contienen como grupos funcionales grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol. La adición catalizada de manera básica de óxidos de alquileo tales como por ejemplo óxido de etileno u óxido de propileno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff se realiza en presencia de  
 20 hidróxidos de metal alcalino, sin embargo también pueden usarse hidruros de metal alcalino, carboxilatos de metal alcalino o hidróxidos alcalinotérreos. Tras realizar la adición de los óxidos de alquileo deben desactivarse los centros activos frente a la polimerización en las cadenas de poliéter, por ejemplo mediante neutralización con ácidos minerales diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico y separación de las sales generadas. En el  
 25 procedimiento según la invención se usan preferentemente catalizadores DMC. De manera especialmente preferente se usan catalizadores DMC altamente activos, que se describen por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649. Un ejemplo típico son los catalizadores DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949 que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de zinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) contienen aún un poliéter con un peso molecular promediado en número superior a 500 g/mol. Estos catalizadores pueden usarse debido a su alta actividad en cantidades tan pequeñas que no es  
 30 necesario un procesamiento posterior de los poliéterpoliolo. El procedimiento se describe a continuación con detalle. A este respecto, como "polioli iniciador" se usa siempre el precursor Y funcionalizado con OH contenido en menos del 50 por ciento en peso en el polímero de bloque, en el que se injerta el óxido de alquileo, de modo que se obtiene al final un copolímero de múltiples bloques. Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno así como sus mezclas. La construcción de las cadenas de poliéter mediante alcoxilación puede realizarse por ejemplo sólo con un epóxido monomérico o puede llevarse a cabo también estadísticamente o en bloques con varios epóxidos monoméricos distintos.

Combinaciones preferidas del componente a) y b) en caso de la preparación de los polímeros de matriz son:

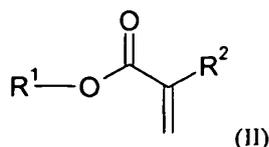
35 A) productos de adición de butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona a poliéterpoliolo de una funcionalidad de 1,8 a 3,1 con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 4000 g/mol en relación con isocianuratos, uretdionas, iminoxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI. De manera especialmente preferente, productos de adición de  $\epsilon$ -caprolactona a poli(tetrahidrofurano) con una funcionalidad de 1,9 a 2,2 y masas molares numéricas medias de 500 g/mol a 2000 g/mol (particularmente de 600 g/mol a 1400 g/mol), cuya masa molar total promediada en número de 800 g/mol a 4500 g/mol, particularmente de 1000 g/mol a 3000 g/mol se encuentra en relación con oligómeros, isocianuratos y/o  
 40 iminoxadiazindionas basados en HDI.

45 B) Poliéterpoliolo con masas molares numéricas medias de 500 g/mol a 8500 g/mol y funcionalidades OH de 1,8 a 3,2, exclusivamente basados en óxido de propileno o copoliolo estadísticos o de bloque basados en óxido de propileno y óxido de etileno, siendo la proporción de óxido de etileno no superior al 60 % en peso en relación con uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 6000 g/mol. Se prefieren especialmente homopolímeros de óxido de propileno con masas molares numéricas medias de 1800 g/mol a 4500 g/mol y funcionalidades OH de 1,9 a 2,2 en relación con alofanatos de HDI o TMDI y poliéterpoliolo difuncionales (particularmente polipropilenglicoles) con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2100 g/mol.

50 C) Copolímeros de bloque o de múltiples bloques de poliéter de fórmula (I), en la que Y es un policarbonatopoliol puramente alifático o un polímero de tetrahidrofurano con respectivamente una funcionalidad de OH de 1,8 a 3,1 y una masa molar promediada en número de 400 g/mol a 2000 g/mol, es  $n = 2$ ,  $i = 1$  ó  $2$  y  $R =$  metilo o H, con una masa molar promediada en número total de 1950 g/mol a 9000 g/mol, preferentemente de 1950 g/mol a 6000 g/mol, en relación con uretanos, alofanatos o biurets de compuestos alifáticos con función isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 6000 g/mol o en relación con isocianuratos, uretdionas, iminoxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI. Se prefieren especialmente copolímeros de bloque o de múltiples bloques de poliéter de fórmula (I), en la que Y es un policarbonatopoliol puramente alifático a base de 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonato de dimetilo o dietilo o un polímero de tetrahidrofurano con una funcionalidad OH de 1,8 a 2,2 y una masa molar promediada en número de 600 g/mol a 1400 g/mol (particularmente hasta 1000 g/mol), es  $n = 2$ ,  $i = 1$  ó  $2$  y  $R =$  metilo o H, siendo la proporción de las unidades de óxido de etileno de la masa total de  $X_i$  no superior  
 60

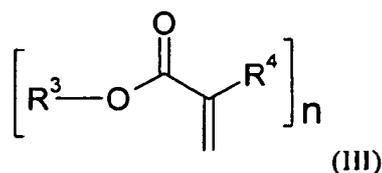
al 60 % en peso, en relación con alofanatos de HDI o TMDI y poliéterpolioles difuncionales (particularmente polipropilenglicoles) con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 2100 g/mol, en relación con biurets con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 1400 g/mol (particularmente también en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos) basados en diaminas o poliaminas alifáticas y diisocianatos alifáticos, particularmente HDI y TMDI, en relación con uretanos de HDI o TMDI a base de productos de adición de butirolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona (particularmente  $\epsilon$ -caprolactona) a alcoholes di-, tri o polifuncionales alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono (particularmente a alcoholes difuncionales alifáticos con 3 a 12 átomos de carbono) con masas molares numéricas medias de 200 g/mol a 3000 g/mol, de manera particularmente preferente de 1000 g/mol a 2000 g/mol (particularmente en mezcla con otros oligómeros de isocianatos difuncionales alifáticos) o en relación con isocianuratos, iminooxadiazindionas y/u otros oligómeros basados en HDI.

Preferentemente, el monómero de escritura monofuncional (componente B)) puede tener la fórmula general (II)



en la que  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos. Se prefiere especialmente cuando el monómero de escritura monofuncional presenta una temperatura de transición vítrea  $T_G < 15^\circ\text{C}$ .

En caso del monómero de escritura multifuncional (componente B)) puede tratarse particularmente de compuestos que tienen la fórmula general (III)



en la que es  $n \geq 2$  y  $n \leq 4$  y  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos. A este respecto se prefiere además cuando el monómero de escritura multifuncional presenta un índice de refracción de  $n_D^{20} > 1,50$ .

Como comonomeros de escritura esenciales de la invención pueden usarse mezclas de compuestos tales como derivados de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados a base de acrilato tal como acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico. Se prefieren acrilatos y metacrilatos.

Como acrilatos o metacrilatos se designan en general ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico. Ejemplos de acrilatos y metacrilatos que pueden usarse son acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de etoxietilo, metacrilato de etoxietilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butoxietilo, metacrilato de butoxietilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de p-clorofenilo, metacrilato de p-clorofenilo, acrilato de p-bromofenilo, metacrilato de p-bromofenilo, acrilato de 2,4,6-triclorofenilo, metacrilato de 2,4,6-triclorofenilo, acrilato de 2,4,6-tribromofenilo, metacrilato de 2,4,6-tribromofenilo, acrilato de pentaclorofenilo, metacrilato de pentaclorofenilo, acrilato de pentabromofenilo, metacrilato de pentabromofenilo, acrilato de pentabromobencilo, metacrilato de pentabromobencilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, fenoxietoxietilo, metacrilato de fenoxietoxietilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de 1,4-bis-(2-tionaftil)-2-butilo, metacrilato de 1,4-bis-(2-tionaftil)-2-butilo, diacrilato de propan-2,2-diilbis[(2,6-dibromo-4,1-fenilen)oxi(2-[[3,3,3-tris(4-clorofenil)-propanoil]-oxi]propan-3,1-diil)oxietano-2,1-diilo], diacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A, diacrilato de tetrabromobisfenol A, dimetacrilato de tetrabromobisfenol A así como sus compuestos análogos etoxilados, acrilatos de N-carbazolilo por poner sólo una selección.

Preferentemente se usan, a este respecto, acrilatos y metacrilatos con un índice de refracción  $n_D^{20}$  superior a 1.450. De manera especialmente preferente se usan acrilatos que contienen al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción  $n_D^{20}$  superior a 1.500. Como ejemplos especialmente adecuados de esto se mencionan acrilatos y metacrilatos a base de bisfenol A o sus derivados así como aquellos acrilatos y metacrilatos que

5

Preferentemente pueden usarse también acrilatos de uretano como comonómeros de escritura. Por acrilatos de uretano se entienden compuestos con al menos un grupo éster de ácido acrílico que dispone adicionalmente de al menos un enlace de uretano. Se sabe que tales compuestos pueden obtenerse mediante la reacción de un éster de ácido acrílico con función hidroxilo con un compuesto con función isocianato.

10 Ejemplos de isocianatos que pueden usarse para ello son di-, tri- o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Pueden usarse también mezclas de tales di-, tri- o poliisocianatos. Ejemplos de di-, tri- o poliisocianatos adecuados son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano, diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas de cualquier contenido isomérico, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, los diisocianatos de ciclohexanodimetileno isoméricos, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4'-o 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 1,5-naftileno, 4,4',4''-trisisocianato de trifenilmetano y tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. A este respecto, se prefieren di-, tri- o poliisocianatos aromáticos o aralifáticos.

20

Como acrilatos o metacrilatos con función hidroxilo para la preparación de acrilatos de uretano se tienen en consideración por ejemplo compuestos tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, 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( $\epsilon$ -caprolactona), tales como por ejemplo Tone<sup>®</sup> M100 (Dow, Schwalbach, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (éster 2-hidroxi-3-fenoxipropílico) del ácido acrílico, los mono-, di- o tetraacrilatos con función hidroxilo de alcoholes polihidroxilados tales como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol etoxilados, propoxilados o alcoxilados o sus mezclas técnicas. Se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona). Además son adecuados como compuestos reactivos con isocianato oligoméricos o poliméricos insaturados que contienen grupos acrilato y/o metacrilato solos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. Igualmente pueden usarse los (met)acrilatos epoxídicos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos de OH de 20 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de 20 mg de KOH/g a 300 mg KOH/g o poliácilatos acrilados con contenidos de OH de 20 mg de KOH/g a 300 mg KOH/g así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo así como mezclas con (met)acrilatos de poliésteres o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con (met)acrilatos de poliésteres. Se prefieren acrilatos epoxídicos que contienen grupos hidroxilo con funcionalidad hidroxilo definida. Los (met)acrilatos epoxídicos que contienen grupos hidroxilo se basan particularmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol-A, bisfenol-F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Se prefieren además acrilatos epoxídicos con funcionalidad definida tal como pueden obtenerse a partir de la reacción conocida de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y (met)acrilato de glicidilo.

25

30

35

40

45

Preferentemente se usan mezclas de (met)acrilatos y/o (met)acrilatos de uretano, de manera especialmente preferente de (met)acrilatos y/o (met)acrilatos de uretano que presentan al menos una unidad estructural aromática.

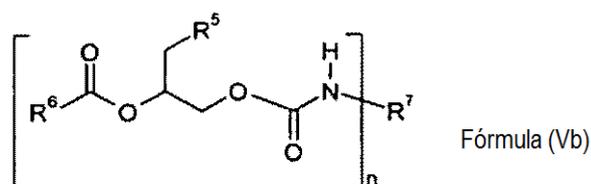
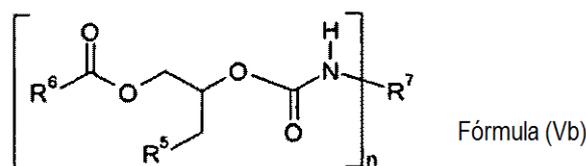
Compuestos que van a usarse como comonómeros de escritura especialmente preferentes son mezclas de acrilatos de uretano y metacrilatos de uretano a base de isocianatos aromáticos y acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno) y mono(met)acrilato de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

50

En una forma de realización muy especialmente preferida se usan como comonómeros de escritura las mezclas de los productos de adición de triisocianatos aromáticos (de manera muy especialmente preferente tiofosfato de tris-(4-fenilisocianato) o de trimeros de diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de toluileno) con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo junto con los productos de adición de isocianato de 3-tiometil-fenilo con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo (tal como se describen en las solicitudes WO 2008/125229 A1 y en la solicitud no publicada previamente EP 09009651.2).

55

Además se prefiere el uso de uretanos de acrilato de glicidiéter como monómeros de escritura. Estos obedecen a la fórmula general (IVa) o (IVb) o mezclas de (IVa) y (IVb)



en las que

n es un número natural de 2 a 6

5  $R^5$  es un resto orgánico que contiene grupos aromáticos de uno o varios núcleos con 4 a 36 átomos de carbono,

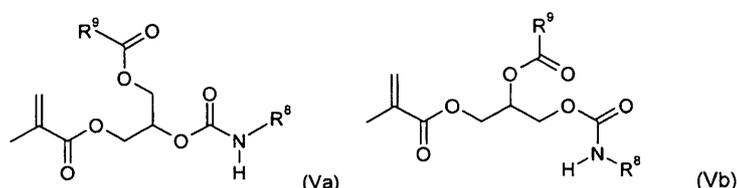
$R^6$  es un resto olefínicamente insaturado con 3 a 30 átomos de carbono y

$R^7$  es un resto orgánico derivado de un di- o poliisocianato alifático o aromático con de 2 a 30 átomos de carbono.

10 Los uretanos de acrilato de glicidiléter insaturados de fórmula IVa o IVb pueden prepararse en una síntesis de 2 etapas. En la primera reacción se hace reaccionar un ácido carboxílico insaturado con un epóxido, formándose una mezcla de dos alcoholes. En una segunda etapa de reacción se uretaniza esta mezcla de alcohol por medio de un di- o poliisocianato  $R^7(NCO)_n$  de funcionalidad n para dar el uretano de acrilato de glicidiléter (tal como se describe en la solicitud no publicada previamente EP 09002180.9). A este respecto se prefieren ácido metacrílico y ácido acrílico o sus derivados, como epóxidos se usan preferentemente epóxidos aromáticos tales como fenil-, dibromofenil-, naftil- o bifenilglicidiléter y como componente isocianato se usa preferentemente diisocianato de toluenilo (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI) o triisocianatononano (TIN).

En una forma de realización muy especialmente preferente se usan las combinaciones de (ácido acrílico, bifenilglicidiléter y HDI), (ácido acrílico, fenilglicidiléter y TDI) así como (ácido acrílico, bifenilglicidiléter y HDI).

20 Además pueden usarse también metacrilatos especiales de fórmulas generales Va y Vb



en las que  $R^8$  y  $R^9$  independientemente entre sí son restos fenilo sustituidos, naftilo sustituido y/o no sustituidos. Preferentemente  $R^8$  y/o  $R^9$  pueden comprender 6-24 átomos de C, 0-5 átomos de S y átomos de halógeno 0-5.

25 Según una forma de realización preferida,  $R^8$  y/o  $R^9$  pueden estar sustituidos con grupos tioéter, grupos fenilo y/o átomos de halógeno.

Se prefiere muy especialmente cuando  $R^8$  y/o  $R^9$  son naftilo, 3-metiltiofenilo, 2-, 3-, 4-bifenilo, 2-bromofenilo.

La preparación de los metacrilatos se realiza en una síntesis de 2 etapas. En la primer reacción se hace reaccionar un ácido  $R^9$ -COOH con metacrilato de glicidilo, formándose una mezcla de dos alcoholes, en una segunda etapa de reacción se uretaniza la mezcla de alcoholes con un monoisocianato  $R^8$ -NCO para dar la mezcla de metacrilatos.

En una forma de realización muy especialmente preferente se usan las combinaciones de (metacrilato de glicidilo, ácido naftoico y isocianato de 3-tiometil-fenilo).

Como componente C) se usan uno o varios fotoiniciadores. Éstos son habitualmente iniciadores que pueden activarse mediante radiación actínica que provocan una polimerización de los grupos que pueden polimerizarse correspondientemente. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, comercialmente distribuidos, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Además se usan estos iniciadores según en cada caso la naturaleza química para las formas radicales, las aniónicas (o), las catiónicas (o mezclas) de las polimerizaciones mencionadas anteriormente.

Sistemas (tipo I) para la fotopolimerización por radicales son por ejemplo compuestos cetónicos aromáticos, por ejemplo benzofenona en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Además son adecuados los iniciadores (tipo II) tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster del ácido fenilglioxílico, alcanforquinona, alfa-aminoalquilfenonas, alfa-,alfa-dialcoxiacetofenonas, 1-[4-(feniltio)fenil]octan-1,2-dion-2-(O-benzoiloxima), hexarilbisimidazoles (HABI) sustituidos de manera distinta con coiniciadores adecuados tales como por ejemplo mercaptobenzoxazol así como alfa-hidroxi alquilfenonas. También pueden usarse como fotoiniciadores los sistemas de fotoiniciadores descritos en el documento EP-A 0223587 compuestos por una mezcla de un arilborato de amonio y uno o varios colorantes. Como arilborato de amonio son adecuados por ejemplo trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, trinaftilbutilborato de tetrabutilamonio, trifenilbencilborato de tetrametilamonio, (sec-butil)trifenilborato de tetra(n-hexil)amonio, dipentildifenilborato de 1-metil-3-octilimidazolio, tris-(4-terc-butil)-fenilbutilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio. Como colorantes son adecuados por ejemplo azul de metileno nuevo, tionina, amarillo básico, cloruro de pinacino, rodamina 6G, galocianina, violeta de etilo, azul victoria R, azul celestina, rojo de quinaldina, violeta cristalino, verde brillante, naranja astrazon G, rojo Darrow, pironina Y, rojo básico 29, pirillio I, safranina O, cianina y azul de metileno, azul A (Cunningham *et al.*, RadTech'98 North America UV/EB Conference Proceedings, Chicago, 19-22 de abril, 1998).

Los fotoiniciadores usados para la polimerización aniónica son por regla general sistemas (tipo I) y se derivan de complejos de metales de transición de la primera serie. En este caso son sales de cromo, tales como por ejemplo trans-Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>4</sub><sup>-</sup> (Kutal *et al.*, *Macromolecules* 1991, 24, 6872) o compuestos de ferrocenilo (Yamaguchi *et al.*, *Macromolecules* 2000,33, 1152). Otra posibilidad de la polimerización aniónica consiste en el uso de colorantes, tales como leuconitrilo de violeta cristalino o leuconitrilo de verde malaquita, que pueden polimeriza cianoacrilatos mediante descomposición fotolítica (Neckers *et al.*, *Macromolecules* 2000, 33, 7761). Sin embargo, a este respecto, se incorpora el cromóforo en el polímero, de modo que los polímeros resultantes están coloreados.

Los fotoiniciadores usados para la polimerización catiónica consisten esencialmente en tres clases: sales de arildiazonio, sales de onio (en este caso especialmente: sales de yodonio, sulfonio y selenonio) así como compuestos organometálicos. Las sales de fenildiazonio pueden generar con la radiación tanto en presencia como en ausencia de un donador de hidrógeno un catión que inicia la polimerización. La eficacia de todo el sistema se determina por la naturaleza del contraion usado para dar el compuesto de diazonio. Se prefieren en este caso los SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup> poco reactivos pero bastante caros. Por regla general estos compuestos son poco adecuados para el uso en el revestimiento de películas delgadas, dado que el nitrógeno liberado tras la exposición a la luz reduce la calidad de la superficie (agujeros de alfiler) (Li *et al.*, *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2001, 84, 139). Las sales de onio están muy ampliamente distribuidas y pueden obtenerse comercialmente también en muchos tipos de formas, especialmente las sales de sulfonio y yodonio. La fotoquímica de estos compuestos se ha sometido a estudio de manera persistente. Las sales de yodonio se descomponen tras la excitación en primer lugar de manera homolítica y generan por consiguiente un radical y anión de radical que se estabiliza mediante la abstracción de hidrógeno y se libera un protón y entonces empieza la polimerización catiónica (Dektar *et al.*, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 639; *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 1838). Este mecanismo permite el uso de sales de yodonio igualmente para la fotopolimerización por radicales. Según esto a la elección del contraion le corresponde de nuevo una gran importancia, prefiriéndose igualmente SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Por otro lado en esta clase de estructura se determina la elección de la sustitución del compuesto aromático de manera bastante libre y esencialmente mediante la disponibilidad de componentes de inicio adecuados para la síntesis. En el caso de las sales de sulfonio se trata de compuestos que se descomponen en (II) según la reacción de Norrish (II) (Crivello *et al.*, *Macromolecules*, 2000, 33, 825). También en caso de las sales de sulfonio a la elección del contraion le corresponde una importancia crítica que se manifiesta esencialmente en la velocidad de endurecimiento de los polímeros. Los mejores resultados se consiguen por regla general con sales de SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Dado que la absorción intrínseca de sales de yodonio y sulfonio se encuentra a <300 nm, estos compuestos deben sensibilizarse de manera correspondiente para la fotopolimerización con luz visible de longitud de onda corta o UV cercano. Esto se consigue mediante el uso de compuestos aromáticos absorbentes de peso molecular superior tales como por ejemplo antracenos y derivados (Gu *et al.*, *Am. Chem. Soc. Polymer Preprints*, 2000, 41 (2), 1266) o fenotiazina o sus derivados (Hua *et al.*, *Macromolecules* 2001, 34, 2488-2494).

Puede ser ventajoso también usar mezclas de estos compuestos. Según en cada caso la fuente de radiación usada para el endurecimiento debe adaptarse el tipo y la concentración del fotoiniciador de manera conocida por el

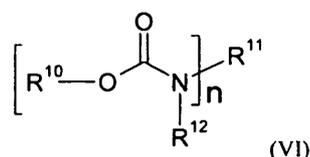
experto. Se describe en más detalle por ejemplo en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 61 - 328.

5 Fotoiniciadores preferidos son mezclas de trifenilhexilborato de tetrabutilamonio, trifenilbutilborato de tetrabutilamonio, trinaftilbutilborato de tetrabutilamonio, tris-(4-terc-butil)-fenilbutilborato de tetrabutilamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutilamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutilamonio con colorantes tales como por ejemplo naranja astrazon G, azul de metileno, azul de metileno nuevo, azur A, pirilio 1, safranina O, cianina, galocianina, verde brillante, violeta cristalino, violeta de etilo y tionina.

El sistema de fotoiniciadores usado puede comprender preferentemente un colorante aniónico, catiónico o neutro y un coiniador.

10 La formulación de fotopolímeros puede contener adicionalmente un componente que no puede fotopolimerizarse D) como plastificante. A este respecto puede seleccionarse el plastificante preferentemente de manera que el índice de refracción del plastificante es al menos en 0,05 unidades menor que el índice de refracción de los polímeros de matriz, cuando ambos monómeros de escritura tienen índices de refracción mayores que los polímeros de matriz y el índice de refracción del plastificante es en al menos 0,05 unidades mayor que el índice de refracción de los polímeros de matriz, cuando ambos monómeros de escritura tienen índices de refracción menores que el índice de refracción de los polímeros de matriz.

Como plastificantes pueden usarse particularmente uretanos de fórmula general (VI)



20 en los que es  $n \geq 1$  y  $n \leq 8$  y  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos, estando sustituido preferentemente al menos uno de los restos  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  con al menos un átomo de flúor y siendo de manera especialmente preferente  $\text{R}^{10}$  un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

Otros componentes E) de la formulación de fotopolímeros pueden ser: estabilizadores de radicales, dado el caso catalizadores u otros coadyuvantes o aditivos.

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

Se prefieren 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, fenotiazina, p-metiloxifenol, 2-metoxi-p-hidroquinona y benzhidrol.

35 Dado el caso pueden usarse uno o varios catalizadores. A este respecto se trata de catalizadores para acelerar la formación de uretanos. Ciertos catalizadores conocidos para ello son por ejemplo octoato de estaño, octoato de zinc, dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, dicarboxilato de dimetilestaño, bis(etilhexanoato) de zirconio, acetilacetato de zirconio o aminas terciarias tales como por ejemplo 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.

40 Se prefieren dilaurato de dibutilestaño, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, dicarboxilato de dimetilestaño, 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.

Lógicamente pueden usarse dado el caso otros coadyuvantes o aditivos. A este respecto puede tratarse por ejemplo de aditivos habituales en el campo de la tecnología de lacas tales como disolventes, plastificantes, agentes de nivelación o adhesivos. También puede ser ventajoso usar simultáneamente varios aditivos de un tipo. Lógicamente puede ser igualmente ventajoso usar varios aditivos de varios tipos.

45 Según otra forma de realización preferida se prevé que el contraste de índice de refracción  $\Delta n$  de medios holográficos, expuestos a la luz individuales con distintas proporciones de monómeros de escritura monofuncionales y multifuncionales varíe en menos del 55 %, pudiéndose calcular la variación tal como sigue:  $(\Delta n_{\text{máx}} - \Delta n_{\text{mín}}) / \Delta n_{\text{mín}} - 100 \%$ .

Igualmente es posible unir una capa compuesta por la formulación de fotopolímeros en la etapa ii) con un sustrato. Adicionalmente puede unirse la capa compuesta por la formulación de fotopolímeros con otro sustrato.

Preferentemente pueden unirse el revestimiento y el o los sustratos mediante laminación o adhesión entre sí.

5 Otro objeto de la invención es un medio holográfico expuesto a la luz, que puede obtenerse según el procedimiento según la invención.

**Ejemplos:**

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de ejemplos.

**Designaciones que se usan a continuación:**

Formulaciones de fotopolímeros que comprenden:

- 10 • polímeros orgánicos reticulados tridimensionalmente A) como matriz. Se prefieren especialmente aquellos polímeros orgánicos reticulados tridimensionalmente, que están construidos como precursores a partir de
  - o un componente isocianato a)
  - o y un componente reactivo con isocianato b) y
  - o se reticulan con ayuda de un componente de catalizador E), que se añade por regla general en disolución,
- 15 • compuestos B), que presentan grupos que reaccionan con la acción de radiación actínica con compuestos etilénicamente insaturados con la polimerización (grupos que se endurecen por radiación) y se disuelven o se encuentran distribuidos en esta matriz
  - al menos un fotoiniciador C).
  - opcionalmente un componente que no puede fotopolimerizarse D).
- 20 • dado el caso catalizadores, estabilizadores de radicales, disolventes, aditivos así como otros coadyuvantes y/o aditivos E)
  - F designa la formulación de fotopolímeros con un 0,1 % en peso de Darocur TPO como iniciador UV C4) que se usa para la determinación del módulo UV  $G_{UV}$ .
  - 25 • M designa el medio holográfico compuesto por la correspondiente formulación de fotopolímeros F sin embargo se substituyó en el Darocure TPO por el correspondiente fotoiniciador C) para la región visible .

**Procedimientos de medición:**

Siempre que no se indique lo contrario, todos los datos de porcentaje se refieren a porcentaje en peso.

**Medición de los índices refracción de los monómeros de escritura que pueden fotopolimerizarse B) y de los componentes que no pueden fotopolimerizarse D)**

30 El índice de refracción  $n$  dependiendo de la longitud de onda de las muestras se obtuvieron a partir de los espectros de transmisión y reflexión. Para ello se proyectaron películas de aproximadamente 100 - 300 nm de espesor de las muestras sobre soportes de vidrio de cuarzo de solución diluida en acetato de butilo. El espectro de transmisión y reflexión de este paquete de capas se midió con un espectrómetro de la empresa STEAG ETA-Optik, CD-Measurement System ETA-RT y después se adaptó el espesor de capa y el trazado espectral de  $n$  en los espectros de transmisión y reflexión medidos. Esto se realiza con el software interno del espectrómetro y requiere adicionalmente los datos de índice de refracción del sustrato de vidrio de cuarzo, que se determinaron de antemano en una medición ciega. Los índices de refracción  $n_{M0}$  para los monómeros que pueden fotopolimerizarse B) o  $n_{CA}$  para los componentes que no pueden fotopolimerizarse D) se refieren a las longitudes de onda de una lámpara de vapor de sodio de 589 nm y corresponde con ello a  $n_D^{20}$ . Los índices de refracción obtenidos se encuentran en la tabla 1.

**Medición de los índices refracción del componente de matriz A), basados en una red de uretano polimérica**

45 Para preparar las matrices de fotopolímeros para determinar el índice de refracción  $n_{Ma}$  se calienta el componente reactivo con isocianato b) dado el caso hasta 60 °C. Entonces se añade el componente isocianato a) y se mezcla en la Speedmixer (empresa Hauschild) durante 1 minuto. A continuación se añade una solución del componente E) y se mezcla en la Speedmixer de nuevo durante 1 minuto. La solución del componente E) tiene un 10 por ciento en peso en n-etil-pirrolidona. Las cantidades usadas correspondientemente de solución y los índices de refracción obtenidos se encuentran en la tabla 1. La formulación aún líquida se aplica con rasqueta en el espesor deseado sobre placas de vidrio.

La matriz a base de una red polimérica se preparó como capa de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  de espesor sobre un soporte de vidrio. En esta muestra se determinó por medio de un refractómetro Abbe de manera análoga a la norma DIN 51423-2 el índice de refracción  $n_{\text{Ma}}$  a la longitud de onda de la lámpara de vapor de sodio de 589 nm y corresponde con ello a  $n_{\text{D}}^{20}$ .

## 5 Medición de las temperaturas de transición vítrea $T_{\text{G}}$ de los diversos componentes

Para determinar la temperatura de transición vítrea  $T_{\text{G}}$  se pesaron  $\sim 10$  mg de la sustancia en una marmita de aluminio que se cerró con una tapa perforada. La temperatura de transición vítrea se determinó entonces en las muestras así preparadas con un calorímetro de barrido diferencial DSC822e/400 de la empresa Mettler-Toledo. Se conducen tres ciclos de calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 K/min. La temperatura inicial y final del primer ciclo asciende a  $-100$  °C o 80 °C. Las temperaturas iniciales y finales de los ciclos segundo y tercero ascienden a  $-100$  °C o 150 °C. Las correspondientes velocidades de enfriamiento ascienden a 50 K/min. El horno y la muestra del calorímetro se lavan con un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. de flujo. Como  $T_{\text{G}}$  de la muestra se determina la temperatura de transición vítrea en el 3<sup>er</sup> ciclo de calentamiento.

## 15 Medición de las propiedades holográficas DE y $\Delta n$ de los medios holográficos por medio de interferencia de dos haces en la distribución de reflexión

Los medios preparados tal como se describen en el apartado “preparación de los medios holográficos basados en la formulación de fotopolímeros con fotoiniciador para determinar los parámetros de rendimiento DE y  $\Delta n$ ” se sometieron a prueba a continuación por medio de una disposición de medición según la figura 1 tal como sigue en sus propiedades holográficas:

20 El haz de un láser He-Ne (longitud de onda de emisión 633 nm) se transformó con ayuda del filtro espacial (SF) y junto con la lente de colimación (CL) en un haz homogéneo paralelo. Las secciones transversales finales de la señal y el haz de referencia se establecen mediante los diafragmas (I). El diámetro de la apertura del diafragma asciende a 0,4 cm. Los divisores de haz dependiente de la polarización (PBS) dividen el haz de láser en dos haces coherentes igualmente polarizados. A través de las placas  $\lambda/2$  se ajustaron la potencia del haz de referencia hasta 0,5 mW y la potencia del haz de la señal hasta 0,65 mW. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) en la muestra construida. El ángulo de incidencia ( $\alpha_0$ ) del haz de referencia asciende a  $-21,8^\circ$ , el ángulo de incidencia ( $\beta_0$ ) del haz de la señal asciende a  $41,8^\circ$ . Los ángulos se miden partiendo de la normal de la muestra hacia la dirección del haz. Por tanto, según la figura 1,  $\alpha_0$  tiene un signo negativo y  $\beta_0$  un signo positivo. En el sitio de la muestra (medio), el campo de interferencia de los dos haces solapantes genera una rejilla de bandas claras y oscuras que se encuentran de manera perpendicular a las bisectrices de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia de bandas A, también denominada periodo de rejilla, en el medio asciende a  $\sim 225$  nm (suponiendo el índice de refracción del medio en  $\sim 1,504$ ).

35 La figura 1 muestra la geometría de un probador de medios holográficos (HMT) a  $\lambda = 633$  nm (láser He-Ne): M = espejo, S = obturador, SF = filtro espacial, CL = lente del colimador,  $\lambda/2$  = placa  $\lambda/2$ , PBS = divisor de haces sensible a la polarización, D = detector, I = diafragma,  $\alpha_0 = -21,8^\circ$ ,  $\beta_0 = 41,8^\circ$  son los ángulos de incidencia de los haces coherentes medidos fuera de la muestra (del medio). RD = dirección de referencia de la mesa giratoria.

Con una estructura de ensayo holográfica tal como se representa en la figura 1 se midió la eficacia de difracción (DE) de los medios.

Se escribieron de la siguiente manera hologramas en el medio:

- 40
- ambos obturadores (S) están abiertos durante el tiempo de exposición a la luz t.
  - entonces se dejó con los obturadores (S) cerrados al medio durante un tiempo de 5 minutos para la difusión de los monómeros de escritura aún no polimerizados.

Los hologramas escritos se leyeron ahora de la siguiente manera. El obturador de la señal permanecía cerrado. El obturador del haz de referencia estaba abierto. El diafragma del haz de referencia se cerró en un diámetro  $< 1$  mm. Con ello se consiguió que para todos los ángulos de giro ( $\Omega$ ) del medio el haz se encontraba siempre completamente en el holograma escrito anteriormente. La mesa giratoria cubrió ahora de manera controlada por ordenador la zona angular de  $\Omega_{\text{min}}$  a  $\Omega_{\text{máx}}$ , con un incremento angular de  $0,05^\circ$ .  $\Omega$  se mide desde la normal de la muestra hacia la dirección de referencia de la mesa giratoria. La dirección de referencia de la mesa giratoria resulta entonces cuando con la escritura del holograma el ángulo de incidencia del haz de referencia y del haz de la señal son cuantitativamente iguales, o sea vale  $\alpha_0 = -31,8^\circ$  y  $\beta_0 = 31,8^\circ$ . Entonces asciende  $\Omega_{\text{registro}} = 0^\circ$ . Para  $\alpha_0 = -21,8^\circ$  y  $\beta_0 = 41,8^\circ$  asciende  $\Omega_{\text{registro}}$  por tanto a  $10^\circ$ . Generalmente vale para el campo de interferencia con la escritura (“registro”) del holograma:

$$\alpha_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{registro}}$$

$\theta_0$  es el semiángulo en el sistema de laboratorio fuera del medio y vale con la escritura del holograma:

$$\theta_0 = \frac{\alpha_0 - \beta_0}{2}$$

5 Por tanto, en este caso vale  $\theta_0 = -31,8^\circ$ . En cada ángulo de giro  $\Omega$  alcanzado se midieron las potencias del haz transmitido en el orden cero por medio del correspondiente detector D y las potencias del haz difractado en el primer orden por medio del detector D. la eficacia de difracción resultó en cada ángulo  $\Omega$  alcanzado como el cociente de:

$$\eta = \frac{P_D}{P_D + P_T}$$

$P_D$  es la potencia en el detector del haz difractado y  $P_T$  es la potencia en el detector del haz transmitido.

10 Por medio del procedimiento descrito anteriormente se midió la curva de Bragg, que describe el grado de acción de difracción  $\eta$  dependiendo del ángulo de giro  $\Omega$ , del holograma escrito y se guardó en un ordenador. Adicionalmente se registró también la intensidad transmitida en el orden cero frente al ángulo de giro  $\Omega$  y se guardó en un ordenador.

15 La eficacia de difracción máxima ( $DE = \eta_{\text{máx}}$ ) del holograma, o sea su valor de pico, se determinó en  $\Omega_{\text{reconstrucción}}$ . Eventualmente debió modificarse para ello la posición del detector del haz difractado para determinar este valor máximo.

20 El contraste del índice de refracción  $\Delta n$  y el espesor  $d$  de la capa de fopolímeros se determinó ahora por medio de la teoría de ondas acopladas (véase: H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, volumen 48, noviembre 1969, número 9, página 2909 – página 2947) en la curva de Bragg medida y el trazado angular de la intensidad transmitida. A este respecto puede observarse que debido a la contracción de espesor que se produce mediante la fopolimerización, puede diferenciarse la distancia de bandas  $\Lambda'$  del holograma y la orientación de las bandas (pendiente) de la distancia de bandas  $\Lambda$  del patrón de interferencia y su orientación. Según esto se diferencia también el ángulo  $\alpha_0'$  o el ángulo correspondiente de la mesa giratoria  $\Omega_{\text{reconstrucción}}$ , en caso de que se alcance la eficacia de difracción máxima, de  $\alpha_0$  o del correspondiente  $\Omega_{\text{registro}}$ . Debido a ello se modifica la condición de Bragg. Esta modificación se considera en el procedimiento de evaluación. El procedimiento de evaluación se describe a continuación:

25 Todas las cantidades geométricas que se refieren al holograma escrito y no al patrón de interferencia se representan como cantidades primas.

Para la curva de Bragg  $\eta(\Omega)$  de un holograma de reflexión vale según Kogelnik:

$$\eta = \begin{cases} \frac{1}{1 - \frac{1 - (\xi/v)^2}{\text{sen}^2(\sqrt{\xi^2 - v^2})}}, & \text{für } v^2 - \xi^2 < 0 \\ \frac{1}{1 + \frac{1 - (\xi/v)^2}{\text{senh}^2(\sqrt{v^2 - \xi^2})}}, & \text{für } v^2 - \xi^2 \geq 0 \end{cases}$$

30 con:

$$v = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{|c_s \cdot c_r|}}$$

$$\xi = -\frac{d'}{2 \cdot c_s} \cdot DP$$

$$c_s = \cos(\vartheta') - \cos(\psi') \cdot \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'}$$

$$C_r = \cos(\vartheta')$$

$$DP = \frac{\pi}{\Lambda'} \cdot \left( 2 \cdot \cos(\psi' - \vartheta') - \frac{\lambda}{n \cdot \Lambda'} \right)$$

$$\psi' = \frac{\beta' + \alpha'}{2}$$

$$\Lambda' = \frac{\lambda}{2 \cdot n \cdot \cos(\psi' - \alpha')}$$

5

En caso de lectura del holograma ("reconstrucción") vale tal como se describió anteriormente de manera análoga:

$$\vartheta'_0 = \theta_0 + \Omega$$

$$\text{sen } n(\vartheta'_0) = n \cdot \text{sen}(\vartheta')$$

10

En la condición de Bragg es el "defasaje"  $DP = 0$ . Y resulta de manera correspondiente:

$$\alpha'_0 = \theta_0 + \Omega_{\text{reconstrucción}}$$

15

$$\text{sen } n(\alpha'_0) = n \cdot \text{sen}(\alpha')$$

El ángulo  $\beta'$  aún no conocido puede determinarse a partir de la comparación de la condición de Bragg del campo de interferencia en caso de escritura del holograma y de la condición de Bragg en caso de lectura del holograma, suponiendo que tiene lugar sólo la contracción de espesor. Entonces sigue:

20

$$\text{sen}(\beta') = \frac{1}{n} \cdot \left[ \text{sen}(\alpha_0) + \text{sen}(\beta_0) - \text{sen}(\theta_0 + \Omega_{\text{reconstrucción}}) \right]$$

$v$  es la intensidad de rejilla,  $\xi$  es el parámetro de desintonización y  $\psi'$  la orientación (pendiente) de la rejilla de índice de refracción que se describió.  $\alpha'$  y  $\beta'$  corresponden a los ángulos  $\alpha_0$  y  $\beta_0$  del campo de interferencia en caso de escritura del holograma, pero medidos en el medio y validos para la rejilla del holograma (tras la contracción de espesor).  $n$  es el índice de refracción promedio del fotopolímero y se fijó en 1,504.  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz láser a vacío.

25

La eficacia de difracción máxima ( $DE = \eta_{\text{máx}}$ ) resulta entonces para  $\xi = 0$ :

$$DE = \operatorname{tg} h^2(\nu) = \operatorname{tg} h^2 \left( \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d'}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\psi)}} \right)$$

5 La figura 2 muestra la potencia transmitida medida PT (eje y derecho) como línea continua registrada frente a la desintonización angular  $\Delta\Omega$ , la eficacia de difracción medida  $\eta$  (eje y izquierdo) como círculo relleno registrado frente a la desintonización angular  $\Delta\Omega$  (en cuanto lo permita la magnitud final del detector) y la adaptación de la teoría de Kogelnik como línea discontinua (eje y izquierdo).

Los datos de medición de la eficacia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se representan tal como se muestra en la figura 2 frente al ángulo de giro centrado  $\Delta\Omega \equiv \Omega_{\text{reconstrucción}} - \Omega = \alpha'_0 - \vartheta'_0$ , también denominado desintonización angular.

10 Dado que se conoce DE, se determina la forma de la curva de Bragg teórica según Kogelnik tan sólo mediante el espesor  $d'$  de la capa de fotopolímero.  $\Delta n$  se corrige posteriormente a través de DE para un espesor  $d'$  dado, de modo que la medición y la teoría de DE siempre coinciden.  $d'$  se adapta ahora hasta que las posiciones angulares de los primeros mínimos secundarios de la curva de Bragg teórica coincidan con las posiciones angulares de los primeros máximos secundarios de la intensidad transmitida y coincidan además la anchura completa a media altura (FWHM) para la curva de Bragg teórica y para la intensidad transmitida.

15 Dado que la dirección en la que gira conjuntamente un holograma de reflexión en caso de la reconstrucción por medio de un barrido de  $\Omega$ , el detector para la luz difractada puede registrar sin embargo sólo una zona angular final, no se registra completamente la curva de Bragg por hologramas anchos ( $d'$  pequeño) en caso de un barrido de  $\Omega$ , sino sólo la zona central, en caso de posicionamiento del detector adecuado. Por tanto se recurre a la forma complementaria a la curva de Bragg de la intensidad transmitida para adaptar el espesor de la capa  $d'$  adicionalmente.

La figura 2 muestra la representación de la curva de Bragg  $\eta$  según la teoría de ondas acopladas (línea discontinua), del grado de acción de difracción medido (círculo relleno) y de la potencia transmitida (línea continua negra) frente a la desintonización angular  $\Delta\Omega$ .

25 Para una formulación se repitió este procedimiento dado el caso varias veces para distintos tiempos de exposición a la luz  $t$  en distintos medios, para establecer en qué dosis de energía promedio del haz láser incidente en caso de escritura del holograma se transforma DE en el valor de saturación. La dosis de energía promedio  $E$  se obtiene tal como sigue a partir de las potencias de los dos haces parciales asignados a los ángulos  $\alpha_0$  y  $\beta_0$  (haz de referencia con  $P_r = 0,50$  mW y haz de la señal con  $P_s = 0,63$  mW), del tiempo de exposición a la luz  $t$  y del diámetro del diafragma (0,4 cm):

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

Las potencias de los haces parciales se adaptaron de modo que en el medio con los ángulos usados  $\alpha_0$  y  $\beta_0$ , se alcanza la misma densidad de potencia.

35 Como alternativa se realizó también una prueba equivalente a la estructura representada en la figura 1 con un láser verde con la longitud de onda de emisión  $\lambda$  a vacío de 532 nm. A este respecto asciende  $\alpha_0 = -11,5^\circ$  y  $\beta_0 = 33,5^\circ$  y  $P_r = 1,84$  mW y  $P_s = 2,16$  mW.

**Medición del módulo GUV de los fotopolímeros tras reticulación por UV por medio de un reómetro de oscilación en el contexto de la presente invención**

40 La formulación (F) aún líquida se (F) se introduce entonces en el sistema de medición placa-placa de un reómetro (empresa Anton Paar Physica Modell MCR 301 equipado con el modelo de horno CTD 450L+R+L+PP/GL equipado con placa base transparente en el sistema de medición placa-placa que estaba precalentado hasta 50 °C). Entonces se mide el endurecimiento de la matriz de la formulación de fotopolímeros en primer lugar con respecto al tiempo en las siguientes condiciones:

- distancia de placas 250  $\mu\text{m}$ , diámetro de placa 12 mm.
- 45 • Oscilación de modo de medición a una frecuencia angular  $\omega_0$  constante de 62,8 rad/s y una pendiente logarítmica de amplitud de deformación fija del 10 % - 0,0,1 %.
- Temperatura de 50 °C, regulación de fuerza perpendicular ajustada a 0 Newton

- Grabación del módulo de almacenamiento  $G'$  a lo largo del tiempo de medición durante al menos 2 horas o hasta que se alcanzó un valor constante de  $G'$ . Este valor se denomina  $G_0$ .

El endurecimiento por UV del fotopolímero se realiza con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión de 100 W OmniCure Series 1000 equipada con filtros convencionales de 320 nm - 500 nm.

- 5
- Exposición a la luz del fotopolímero a través de la placa inferior transparente con una lámpara de vapor de mercurio. La mezcla a la salida de la lámpara se ajusta de modo que la densidad de potencia a la salida del conductor de luz (medida con EXFO - Radiometer R2000 incluido), que se introduce en la cámara de medición y conduce la luz hacia la placa de vidrio transparente, asciende a  $600 \text{ mW/cm}^2$ .
- 10
- Oscilación en modo de medición a una frecuencia angular  $\omega_0$  constante de 62,8 rad/s y una pendiente logarítmica de amplitud de deformación fija, deformación de amplitud del 0,01 %-0,001 %.
  - Temperatura de 50 °C, regulación de fuerza perpendicular ajustada a 0 Newton
  - Representación del módulo de almacenamiento  $G'$ , durante la exposición a UV a lo largo del tiempo de medición durante al menos 15 minutos o hasta que se alcanzó un valor constante de  $G'$ . Este valor se toma como  $G_{UV}$ .

15 Un ejemplo de una curva de medición típica se encuentra en la figura 3. La figura 3 muestra el desarrollo del endurecimiento de la red de matriz (izquierda) y la reticulación por UV posterior (derecha), por medio del módulo de almacenamiento  $G'$ .

#### Descripción de los componentes de formulación usados en los ejemplos:

##### Isocianatos usados (componente a))

20 **Desmodur® XP 2599** es un producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, alofanato completo de diisocianato de hexano en Acclaim 4200, contenido de NCO: 5,6 - 6,4 % (**componente a1**)).

**Desmodur® XP 2747** es un producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, alofanato completo de diisocianato de hexano en polipropilenglicol con masa molar promediada en número de aproximadamente 280 g/mol, contenido de NCO: 16,5 - 17,3 % (**componente a2**)).

25 **Desmodur® XP 2410** es un producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato a base de diisocianato de hexano, proporción en iminooxadiazindiona al menos el 30 %, contenido de NCO: 23,5 % (**componente a3**)).

**Desmodur® XP 2580** es un producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poliisocianato alifático a base de diisocianato de hexano, contenido de NCO de aproximadamente el 20 % (**componente a4**)).

##### Componentes reactivos con isocianato usados (componente b))

30 **Acclaim® 4200** es un producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, poli(óxido de propileno) de masa molar promediada en número de 4000 g/mol (**poliol b1**)).

**Poliol b2** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; la preparación se describe a continuación.

##### Preparación de polioliol b2):

35 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2475 g de Terathane® 650 (politetrahidrofurano con masa molar de 650 g/mol), un producto de BASF SE, Ludwigshafen DE, y se añadieron 452,6 mg de catalizador DMC. Entonces se calentó con agitación a aproximadamente 70 rpm, hasta 105 °C. Mediante la triple aplicación de vacío y reducción de la presión con nitrógeno se intercambiò el aire por nitrógeno. Tras aumentar el número de revoluciones del agitador hasta 300 rpm se condujo durante 57 minutos con bomba de vacío corriente y una presión de aproximadamente 10 kPa desde abajo nitrógeno a través de la mezcla. A continuación se ajustó por medio de nitrógeno una presión de 50 kPa y se introdujeron 100 g de óxido de etileno (EO) y 150 g de OP de manera paralela para iniciar la polimerización. Según esto aumentó la presión hasta 207 kPa. Tras 10 minutos disminuyó la presión de nuevo hasta 68 kPa y se alimentaron a lo largo de un periodo de tiempo de 1 h 53 min. otros 5,116 kg de OE y 7,558 kg de OP como mezcla a 234 kPa. A los 31 minutos tras el final de la dosificación de epóxidos se aplicó vacío a una presión residual de 216 kPa y se desgasificó completamente. El producto se estabilizó mediante la adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo como líquido viscoso ligeramente turbio (índice de TE(F) 330) (índice de OH 27,1 mg de KOH/g, viscosidad a 25 °C: 1636 mPas).

40

45

50 **Poliol b3** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, copolímero de bloque de Terathane® 1000 (politetrahidrofuranopoliéterpoliol de masa molar de 1000 g/mol), un producto de BASF SE, Ludwigshafen DE y  $\epsilon$ -caprolactona; la preparación se describe a continuación.

Preparación de polioli b3):

5 En un matraz de 1 l se dispusieron 0,18 g de octoato de estaño, 374,8 g de  $\epsilon$ -caprolactona y 374,8 g de un politetrahidrofuranopoliéterpoliol difuncional (peso equivalente 500 g/mol de OH) y se calentaron hasta 120 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el contenido de sólidos (proporción de componentes no volátiles) se encontraba en un 99,5 % en peso o superior. A continuación se enfrió y se obtuvo el producto como sólido ceroso.

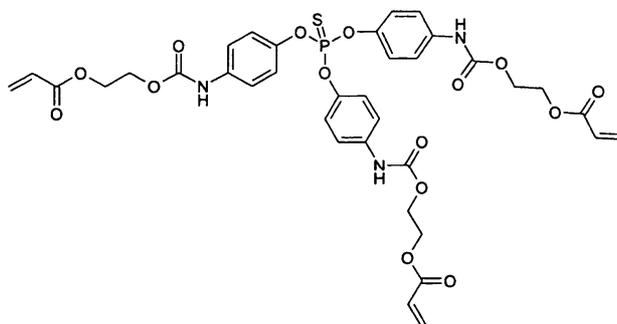
**Polioli b4)** es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; la preparación se describe a continuación.

Preparación de polioli b4):

10 En un recipiente de reacción de 20 l equipado con agitador se pesaron 2465 g de Terathane<sup>®</sup> 650 y se añadieron 450,5 mg de catalizador DMC. Entonces se calentó con agitación a aproximadamente 70 rpm hasta 105 °C. Mediante la triple aplicación de vacío y reducción de la presión con nitrógeno se intercambiaron el aire por nitrógeno. Tras aumentar el número de revoluciones del agitador hasta 300 rpm se condujo durante 72 minutos con bomba de vacío corriente y una presión de aproximadamente 10 kPa desde abajo nitrógeno a través de la mezcla. A continuación se ajustó por medio de nitrógeno una presión de 30 kPa y se introdujeron 242 g de óxido de propileno (OP) para iniciar la polimerización. Según esto aumentó la presión hasta 203 kPa. Tras 8 minutos disminuyó la presión de nuevo hasta 50 kPa y se dosificaron a lo largo de un periodo de tiempo de 2 h 11 min. otros 12,538 kg de OP a 234 kPa. A los 17 minutos tras el final de la dosificación de OP se aplicó vacío a una presión residual de 129 kPa y se desgasificó completamente. El producto se estabilizó mediante la adición de 7,5 g de Irganox 1076 y se obtuvo como líquido viscoso, incoloro (índice de OH: 27,8 mg de KOH/g, viscosidad a 25 °C: 1165 mPas).

20 **Catalizador usado (componente E)**

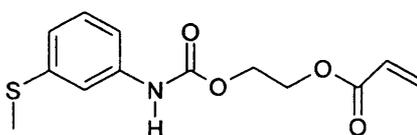
**Fomrez<sup>®</sup> UL28:** catalizador de uretanización, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, EE.UU. usado como solución al 10 % en N-etilpirrolidona (**componente E1**)).

**Grupos que se endurecen por radiación usados (componente B)**25 **Componente B1)** tris(oxi-4,1-fenileniminocarboniloxietano-2,1-diil)-triacrilato de fosforotioilo

30 En un matraz redondo de 500 ml se disponen 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 213,07 g de una solución al 27 % de tiosulfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo (Desmodur RFE, producto de Bayer MaterialScience AG) y se calientan hasta 60 °C. A continuación se añaden gota a gota 42,37 g de acrilato de 2-hidroxi etilo y la mezcla se mantiene después hasta 60 °C, hasta que el contenido de isocianato se reduce por debajo del 0,1 %. A continuación se enfría y se elimina a vacío el acetato de etilo completamente. El producto se obtiene como sólido parcialmente cristalino.

El índice de refracción  $n_{M_0}$  asciende a 1,579.

**Componente B2)** prop-2-enoato de 2-({[3-(metilsulfanil)fenil]carbamoil}oxi)etilo.

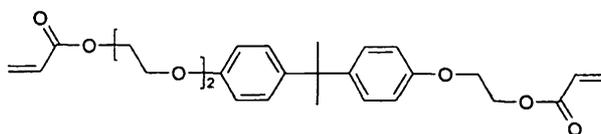


35 En un matraz redondo de 100 ml se dispusieron 0,02 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,01 g de Desmorapid Z, 11,7 g de isocianato de 3-(metiltio)fenilo y se calentaron hasta 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 8,2 g

de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se mantuvo después a 60 °C, hasta que el contenido de isocianato se redujo por debajo del 0,1 %. A continuación se enfrió. El producto se obtuvo como líquido incoloro.

El índice de refracción  $n_{M0}$  asciende a 1,576.

**Componente B3) Sartomer® SR349**, diacrilato de bisfenol A etoxilado (3)

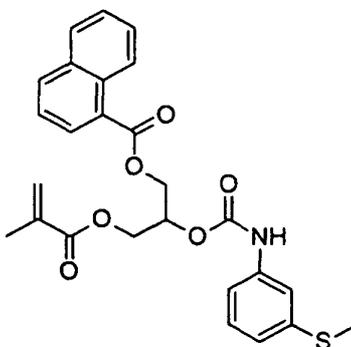


5

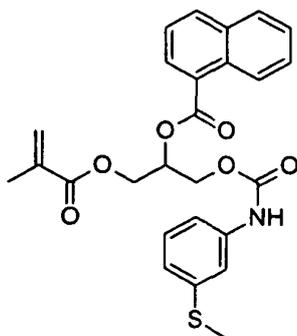
Sartomer® SR349 es un producto de Sartomer Company, 502 Thomas Jones Way Exton, PA 19341 (EE.UU.).

El índice de refracción  $n_D^{20} = n_{M0}$  asciende a 1,543 (datos en la hoja de datos del fabricante).

**Componente B4) mezcla de naftaleno-1-carboxilato de 3-[(2-metilacrililo)oxi]-2-[(3-metiltiofenilcarbamoil)oxi]propilo**



10 y naftaleno-1-carboxilato de 2-[(2-metilacrililo)oxi]-1-[(3-metiltiofenilcarbamoil)oxi]metil)etilo

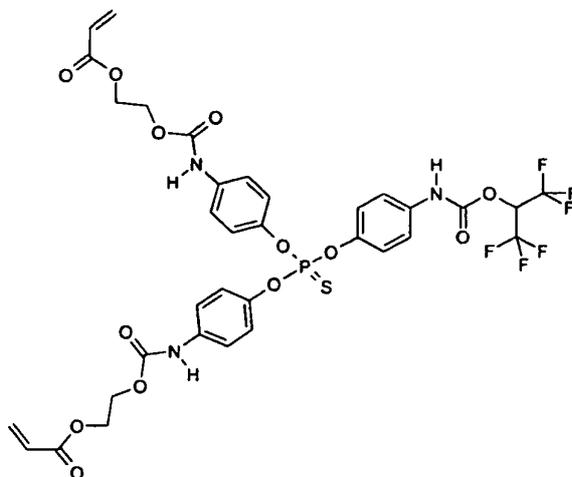


15

Se disponen 9,4 g del producto del ejemplo 1.1 y 1 mg de dilaurato de dibutilestaño a 60 °C en un matraz de tres cuellos con agitador y condensador de reflujo y se conduce lentamente aire. En el plazo de 25 minutos se añaden gota a gota ahora con reacción exotérmica 5,0 g de isocianato de m-metiltiofenilo. Se agita posteriormente durante 21 horas y se obtiene un producto transparente, amarillo con un contenido de NCO del 0 %.

El índice de refracción  $n_{M0}$  asciende a 1,617.

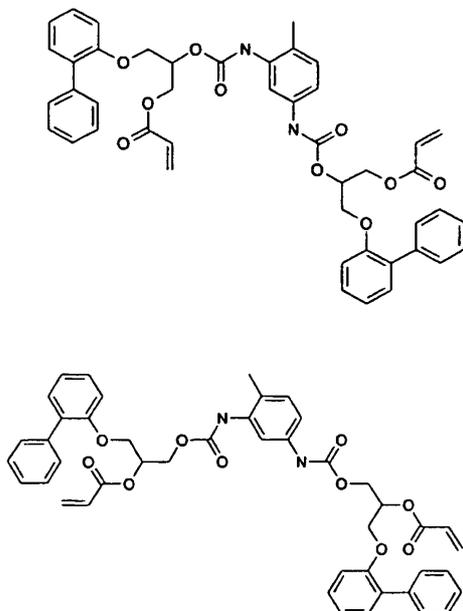
**Componente B5) bisacrilato de {[4-(((1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-il)oxi)carbonil)amino)fenoxi]-fosforotioil}bis(oxibenceno-4,1-diilcarbamoiloxietano-2,1-diilo).**



5 En un matraz redondo de 2 l se dispusieron 0,5 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,25 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) así como y 1,00 kg de una solución al 27 % de tiofosfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo (Desmodur® RFE, producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calentaron hasta 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 95,3 g de hexafluoroisopropanol y se mantuvo la temperatura durante 8 h. A continuación se añadieron gota a gota 133,5 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se mantuvo después a 60 °C, hasta que el contenido de isocianato se redujo por debajo del 0,1 %. A continuación se enfrió y se eliminó a vacío el acetato de etilo completamente. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

10 El índice de refracción  $n_{M0}$  asciende a 1,584.

**Componente B6)** una mezcla de bisacrilato de (4-metilbenceno-1,3-diil)bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propano-2,1-diilo] y bisacrilato de (4-metilbenceno-1,3-diil)bis[carbamoiloxi-3-(bifenil-2-iloxi)propano-1,2-diilo] e isómeros análogos



15 Precursor de componente B6.1: se dispusieron 430,2 g de Denacol EX 142 (Nagase-Chemtex, Japón), 129,7 g de ácido acrílico, 1,18 g de trifetilfosfina y 0,0056 g de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol en un matraz de tres cuellos con condensador de reflujo y agitador. Además se condujo aire lentamente y se calentó hasta 60 °C. A continuación se agitó durante 24 horas a 90 °C. Se obtuvo un líquido transparente con índice de OH=157,8 mg de KOH/g.

20 Se dispusieron 21,3 g del precursor del componente B6.1 y 5,2 g de una mezcla de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluideno (Desmodur T80, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) en un matraz de tres cuellos con condensador de reflujo y agitador. Además se condujo aire lentamente y se calentó hasta 60 °C. Tras la reacción

exotérmica inicial se agitó el producto durante 24 horas a 60 °C. Se obtuvo un producto transparente, incoloro, vídrio con NCO = 0 %.

El índice de refracción  $n_{Mo}$  asciende a 1,611.

#### Sistemas de fotoiniciadores usados (componente C))

##### 5 Descripción del sistema azul de metileno nuevo + CGI 909 (componente C1))

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con iluminación adecuada 0,1 g de azul de metileno nuevo, 1,00 g de CGI 909 ((hexil)borato de (tetrabutylamonio-tris(3-cloro-4-metilfenilo), [1147315-11-4]) es un producto de ensayo preparado por Ciba Inc., Basilea, Suiza) en 3,50 g de N-etilpirrolidona. De esta solución se usan los porcentajes en peso correspondientes para la preparación de los medios de ejemplo.

##### 10 Descripción del sistema safranina O + CGI (componente C2))

En un vaso de precipitados se disuelven en la oscuridad o con iluminación adecuada 0,1 g de safranina O, 1,00 g de CGI 909 ((hexil)borato de (tetrabutylamonio-tris(3-cloro-4-metilfenilo), [1147315-11-4]) es un producto de ensayo preparado por Ciba Inc., Basilea, Suiza) en 3,50 g de N-etilpirrolidona. De esta solución se usan los porcentajes en peso correspondientes para la preparación de los medios de ejemplo.

##### 15 Descripción del sistema azul de metileno nuevo + safranina O + CGI 909 (componente C3))

El componente C3 es una mezcla 1 a 1 del componente C1 y componente C2. De esta solución se usan los porcentajes en peso correspondientes para la preparación de los medios de ejemplo.

#### Descripción del iniciador UV TPO (componente C4))

20 Darocur<sup>®</sup> TPO (óxidos de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfinas) es un producto de la empresa Ciba Inc., Basilea, Suiza. De este producto se pesan los porcentajes en peso correspondientes para la preparación de los medios de ejemplo en la oscuridad o con iluminación adecuada.

#### Componentes usados que no pueden polimerizarse (componente D))

**Descripción del componente D1)** biscarbamato de bis(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptil)-(2,2,4-trimetilhexano-1,6-diilo)

25 En un matraz redondo de 50 ml se dispusieron 0,02 g de Desmorapid Z y 3,6 g de 1,6-diisocianato de 2,4,4-trimetilhexano (TMDI) y se calentaron hasta 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 11,9 g de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-dodecafluoroheptan-1-ol y la mezcla se mantuvo después a 60 °C, hasta que el contenido de isocianato se redujo por debajo del 0,1 %. Después se enfrió. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

El índice de refracción  $n_D^{20} = n_{CA}$  asciende a 1,384

##### 30 Descripción del componente D2) butilcarbamato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononilo

En un matraz redondo de 1 l se dispusieron 0,50 g de Desmorapid Z y 186 g de isocianato de n-butilo y se calentaron hasta 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 813 g de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-hexadecafluorononanol y la mezcla se mantuvo después a 60 °C, hasta que el contenido de isocianato se redujo por debajo del 0,1 %. A continuación se enfrió. El producto se obtuvo como aceite incoloro.

35 El índice de refracción  $n_D^{20} = n_{CA}$  asciende a 1,356

#### Composiciones y preparación de las muestras y medios de ejemplo:

##### Preparación de las muestras para determinar el índice de difracción y la temperatura de transición vítrea

40 Se prepararon y se midieron los siguientes polímeros reticulados tridimensionales como componente de matriz A) de la formulación de fotopolímeros para determinar el índice de difracción  $n_{Ma}$  según el procedimiento descrito anteriormente. Asimismo se determinaron experimentalmente los índices de difracción  $n_{Mo}$  o  $n_{CA}$  de los componentes de monómeros que pueden fotopolimerizarse B) o de los componentes que no pueden fotopolimerizarse D) tal como se describió anteriormente. La tabla 1 describe las composiciones y los resultados precisos. NCO:OH designa la razón en equivalentes de los grupos funcionales en los componentes a) y b) en el respectivo componente A).

Tabla 1:

Matriz	Componente isocianato a)	Proporción (g)	Componente reactivo con isocianato b)	Proporción (g)	NCO : OH	Componente de catalizador en disolución E)	Proporción (g)	$\eta_{Ma}$	$T_G$ ( °C)
A1	a1	26,6	b1	73,0	1,02 : 1	E1	0,400	1,455	-61
A2	a2	1,68	b2	13,3	1,02 : 1	E1	0,045	1,464	-67
A3	a3	15,4	b3	84,2	1,02 : 1	E1	0,400	1,482	-64
A4	a2	1,72	b4	13,3	1,02 : 1	E1	0,045	1,459	-64
A5	a4	1,47	b4	13,50	1,02 : 1	E1	0,060	1,460	-64
Componente B								$\eta_{Mo}$	$T_G$ ( °C)
B1								1,576	20
B2								1,579	-21
B3								1,543	-32
B4								1,617	12
B5								1,584	-16
B6								1,611	26
Componente D								$\eta_{CA}$	$T_G$ ( °C)
D1								1,384	
D2								1,356	

**Preparación de la formulación de fotopolímeros con iniciador UV para determinar el módulo  $G_0$  y  $G_{UV}$  de los fotopolímeros antes y tras la reticulación por UV.**

- 5 Para preparar la formulación de fotopolímeros para determinar el módulo  $G_{UV}$  de los fotopolímeros tras la reticulación por UV se disuelven el componente B), el componente C4) (que puede estar previamente disuelto ya en el componente B)) así como dado el caso aditivos en el componente reactivo con isocianato b) dado el caso a 60 °C. Dado el caso se calienta durante como máximo 10 minutos en la estufa hasta 60 °C. Entonces se añade componente isocianato a) y se mezcla en la Speedmixer durante 1 minuto. A continuación se añade una solución del componente E1) en acetato de butilo y se mezcla en la Speedmixer de nuevo durante 1 minuto. La concentración del componente E1) en acetato de butilo asciende al 10 por ciento en peso. De esta solución se usaron las cantidades descritas en la tabla 2.

- 15 La tabla 2 enumera los ejemplos de las formulaciones de fotopolímeros sometidos a prueba para determinar el módulo  $G_{UV}$  de los fotopolímeros tras la reticulación por UV, que no tienen carácter excluyente en su composición. Estas formulaciones de fotopolímeros se prepararon de manera correspondiente a las instrucciones que se describieron en el apartado para determinar el módulo  $G_{UV}$  de los fotopolímeros tras reticulación por UV por medio de un reómetro de oscilación.

Tabla 2:

Formulación de fotopolímeros con iniciador UV (F)	Componente isocianato a)	Proporción (g)	Componente reactivo con isocianato b)	Proporción (g)	NCO : OH	Monómero que puede fotopolimerizarse 1 (componente B)	Proporción (% en peso)	Monómero que puede fotopolimerizarse 2 (componente B)	Proporción (% en peso)	Componente que no puede fotopolimerizarse D)	Proporción (% en peso)	Iniciador UV (g) (componente C)	Proporción (g)	Catalizador en disolución (acetato de butilo) (componente E)	Proporción (g)
F I	a1	1,853	b1	5,137	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X			C4	0,010	E1	0,0280
F II	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F III	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D1	15,0	C4	0,010	E1	0,0350
F IV	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D2	25,0	C4	0,010	E1	0,0138
F V	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C4	0,010	E1	0,0138
F VI	a3	0,936	b3	5,054	1,02 : 1	B1	X	B4	40,0 - X			C4	0,010	E1	0,0095
F VII	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D2	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F VIII	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C4	0,010	E1	0,0350
F IX	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B5	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C4	0,010	E1	0,0138
F X	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0138
F XI	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D1	15,0	C4	0,010	E1	0,0138
F XII	a2	0,661	b4	5,326	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X			C4	0,010	E1	0,0587
F XIII	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B5	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F XIV	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B6	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F A	a4	0,573	b4	5,414	1,02 : 1	B1	X	B3	40,0 - X			C4	0,010	E1	0,0295
F B	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B6	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F C	a2	0,534	b2	3,950	1,02 : 1	B1	X	B5	30,0 - X	D1	25,0	C4	0,010	E1	0,0350
F D	a3	0,707	b3	3,783	1,02 : 1	B1	X	B5	40,0 - X	D2	15,0	C4	0,010	E1	0,0138

**Preparación de los medios holográficos basados en formulación de fotopolímeros con fotoiniciador para determinar el contraste de índice de difracción  $\Delta n$ .**

- 5 Se prepararon a partir de las formulaciones de fotopolímeros medios holográficos (véase la tabla 3), en los que se encuentra el fotopolímero como capa entre discos de vidrio de en cada caso 1 mm de espesor. Este tipo de medios holográficos es especialmente adecuado para determinar su rendimiento según el procedimiento descrito en el apartado medición de las propiedades holográficas DE y  $\Delta n$  de los medios holográficos por medio de interferencia de dos haces en la distribución de reflexión y por tanto no pretende ser limitativo en el sentido de las reivindicaciones formuladas sobre los medios holográficos en tanto que la formulación de fotopolímeros usada satisfaga las propiedades reivindicadas con respecto al módulo  $G_{UV}$  de los fotopolímeros tras la reticulación por UV y la variación máxima de  $\Delta n$ .

**Preparación a modo de ejemplo de los medios holográficos**

- 15 Para preparar los medios holográficos se disuelven en la oscuridad el componente B), el componente C) (que puede estar disuelto previamente ya en el componente B)) así como dado el caso los aditivos en el componente reactivo

5 con isocianato b) dado el caso a 60 °C, entonces se añaden perlas de vidrio de 20 µm o 10 µm de tamaño (por ejemplo de la empresa Whitehouse Scientific Ltd, Waverton, Chester, CH3 7PB, Reino Unido) y se mezclan cuidadosamente (Speedmixer). Dado el caso se calienta durante como máximo 10 minutos en la estufa hasta 60 °C. Entonces se añade el componente isocianato a) y se mezcla de nuevo en la Speedmixer durante 1 minuto. A continuación se añade una solución del componente E1) y se mezcla en la Speedmixer de nuevo durante 1 minuto. La mezcla obtenida se desgasifica con agitación a < 0,1 kPa durante como máximo 30 segundos, entonces se distribuye sobre placas de vidrio de 50 x 75 mm y éstas se cubren en cada caso con otra placa de vidrio. Se realiza el endurecimiento de la formulación de PU con pesos de 15 kg a lo largo de varias horas (habitualmente durante la noche). Parcialmente se endurecen posteriormente los medios en envase opaco aún durante 2 horas a 60 °C. Dado que formulaciones distintas con distinta viscosidad de partida y distinta velocidad de endurecimiento de la matriz conducen a espesores de capa d' no siempre iguales de la capa de fotopolímeros, se determina d' para cada muestra por separado por medio de las características de los hologramas escritos.

Tabla 3:

Medio holográfico (M)	Componente isocianato a)	Proporción (g)	Componente reactivo con isocianato b)	Proporción (g)	NCO : OH	Monómero que puede fotopolimerizarse 1 (componente B1)	Proporción ( % en peso)	Monómero que puede fotopolimerizarse 2 (componente B2)	Proporción ( % en peso)	Componente que no puede fotopolimerizarse D)	Proporción ( % en peso)	Fotoiniciador (componente C)	Proporción (g)	Catalizador en disolución (componente E)	Proporción (g)	Corresponde a formulación con iniciador UV (F)
M I	a1	2,604	b1	7,192	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X			C3	0,690	E1	0,029	F I
M II	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,442	E1	0,020	F II
M III	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D1	15,0	C1	0,442	E1	0,020	F III
M IV	a3	0,623	b3	3,401	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D2	25,0	C1	0,441	E1	0,020	F IV
M V	a3	0,623	b3	3,401	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C1	0,441	E1	0,020	F V
M VI	a3	0,854	b3	4,669	1,02 : 1	B1	X	B4	40,0 - X			C1	0,442	E1	0,020	F VI
M VII	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D2	25,0	C1	0,442	E1	0,020	F VII
M VIII	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C1	0,442	E1	0,020	F VIII
M IX	a3	0,630	b3	3,404	1,02 : 1	B5	X	B2	40,0 - X	D2	15,0	C1	0,445	E1	0,006	F IX
M X	a3	0,644	b3	3,379	1,02 : 1	B1	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,442	E1	0,020	F X
M XI	a3	0,644	b3	3,379	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X	D1	15,0	C1	0,442	E1	0,020	F XI
M XII	a2	0,633	b4	4,890	1,02 : 1	B1	X	B2	40,0 - X			C2	0,442	E1	0,020	F XII
M XIII	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B5	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,442	E1	0,020	F XIII
M XIV	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B6	X	B2	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,442	E1	0,020	F XIV
M A	a4	0,553	b4	4,970	1,02 : 1	B1	X	B3	40,0 - X			C2	0,422	E1	0,020	F A
M B	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B6	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,422	E1	0,020	F B
M C	a2	0,479	b2	3,544	1,02 : 1	B1	X	B5	30,0 - X	D1	25,0	C1	0,422	E1	0,020	F C
M D	a3	0,623	b3	3,401	1,02 : 1	B1	X	B5	40,0 - X	D2	15,0	C1	0,441	E1	0,020	F D

15 **Resultados de GUV y variación de Δn combinado.**

Se obtuvieron los siguientes valores de medición para G<sub>0</sub> (MPa), G<sub>UV</sub> (MPa), Δn y variación de Δn ( %) en caso de la dosis E (mJ/cm<sup>2</sup>) y están representados en la tabla 4a y 4b. Los valores de Δn marcados con \* se midieron en lugar de con λ = 633 nm con λ = 532 nm.

Tabla 4a:

Tipo de ejemplo	Medio holográfico (M)	$\Delta n$	Variación de $\Delta n$	Corresponde a la formulación con iniciador UV (F)	Proporción total de los componentes b) en el fotopolímero (%)	$G_0$	$G_{UV}$	E	$\eta_{Ma} - \eta_{CA}$	$\eta_{Mo} - \eta_{Ma}$	$T_g$ de componente a)
Ejemplo 1 según invención; figura 4	M I	0,011 - 0,012	9	F I	30	0,09 - 0,19	0,35 - 38	4 - 36	> +0,121		-61
Ejemplo 1 según invención; figura 4	M I	0,013* - 0,015*	15	F I	30	0,09 - 0,19	0,35 - 38	16 - 128	> +0,121		-61
Ejemplo 2 según invención; figura 5	M II	0,033 - 0,039	18	F II	30	0,06 - 0,11	0,22 - 55	4 - 36	> +0,112	0,080	-67
Ejemplo 3 según invención; figura 6	M III	0,036 - 0,041	14	F III	40	0,05 - 0,09	0,23 - 157	4 - 36	> +0,112	0,080	-67
Ejemplo 4 según invención; figura 7	M IV	0,024 - 0,035	46	F IV	30	0,32 - 0,57	0,47 - 47	4 - 36	> +0,094	0,126	-64
Ejemplo 5 según invención; figura 8	M V	0,031 - 0,040	29	F V	40	0,31 - 0,41	0,53 - 61	4 - 36	> +0,094	0,126	-64
Ejemplo 6 según invención; figura 9	M VI	0,008 - 0,011	38	F VI	40	0,10 - 0,59	0,32 - 96	4 - 36	> +0,094		-64
Ejemplo 7 según invención; figura 10	M VII	0,032 - 0,039	22	F VII	30	0,08 - 0,15	0,18 - 46	4 - 36	> +0,112	0,108	-67
Ejemplo 8 según invención; figura 11	M VIII	0,035 - 0,042	17	F VIII	40	0,04 - 0,11	0,15 - 54	4 - 36	> +0,112	0,108	-67
Ejemplo 9 según invención; figura 12	M IX	0,026 - 0,040	54	F IX	40	0,29 - 0,44	0,53 - 25	4 - 36	> +0,102	0,126	-64
Ejemplo 10 según invención; figura 13	M X	0,028 - 0,038	37	F X	30	0,27 - 0,62	0,47 - 46	4 - 36	> +0,094	0,098	-64
Ejemplo 11 según invención; figura 14	M XI	0,028 - 0,041	46	F XI	40	0,20 - 0,54	0,39 - 94	4 - 36	> +0,094	0,098	-64

(continuación)

Tipo de ejemplo	Medio holográfico (M)	$\Delta n$	Variación de $\Delta n$	Corresponde a la formulación con iniciador UV (F)	Proporción total de los componentes b) en el fotopolímero (%)	$G_0$	$G_{UV}$	E	$n_{Ma} - n_{CA}$	$n_{Mo} - n_{Ma}$	TG de componente a)
Ejemplo 12 según invención; figura 15	M XII	0,017* - 0,021*	24	F XII	40	0,03 - 0,08	0,70 - 147	4 - 36	> +0,094		-64
Ejemplo 13 según invención; figura 16	M XIII	0,030 - 0,037	23	F XIII	30	0,05 - 0,09	0,22 - 27	4 - 36	> +0,120	0,080	-67
Ejemplo 14 según invención; figura 17	M XIV	0,028 - 0,037	32	F XIV	30	0,01 - 0,09	0,22 - 15	4 - 36	> +0,120	0,080	-67

Tabla 4b:

Tipo de ejemplo	Medio holográfico (M)	$\Delta n$	Variación de $\Delta n$	Corresponde a la formulación con iniciador UV (F)	Proporción total de los componentes b) en el fotopolímero (%)	$G_0$	$G_{UV}$	E	$n_{Ma} - n_{CA}$	$n_{Mo} - n_{Ma}$	TG de componente a)
Contraejemplo A; figura A	M A	0,022* - 0,024*	9	F A	40,0	0,01 - 0,02	30 - 223	8 - 64	> +0,083		-64
Contraejemplo B; figura B	M B	0,028 - 0,035	25	F B	30,0	0,01 - 0,09	15 - 55	4 - 32	> +0,147	0,080	-67
Contraejemplo C; figura C	M C	0,029 - 0,035	21	F C	30,0	0,05 - 0,09	12 - 55	4 - 32	> +0,120	0,080	-67
Contraejemplo D; figura D	M D	n. m.	n. m.	F D	40,0	0,31 - 0,40	46 - 176	4 - 32	> +0,098	0,126	-64

5 Los valores hallados para la variación de  $\Delta n$  de los medios holográficos y el módulo  $G_{UV}$  de las formulaciones de fotopolímeros tras la reticulación por UV con la variación del contenido relativo de monómero multifuncional en una mezcla con un monómero monofuncional (componentes B)) muestran de manera impresionante cómo pueden ajustarse las propiedades mecánicas de los fotopolímeros tras la exposición a UV desde una consistencia de tipo goma blanda hasta una alta dureza mecánica sin influir en el rendimiento holográfico  $\Delta n$  de manera significativa. En mezclas de sólo monómeros de escritura multifuncionales no pueden realizarse ajustes flexibles del módulo mecánico.

Los resultados hallados se ilustran otra vez en los siguientes dibujos de la figura 4 a la figura 19 y de la figura A a la figura D. Estas figuras muestran el desarrollo de  $G_{UV}$  (símbolos abiertos, eje y izquierdo) para las formulaciones con el iniciador UV F,  $\Delta n$  (hologramas registrados con  $\lambda = 633$  nm, símbolos cerrados, eje y derecho) y/o  $\Delta n$  (hologramas

registrados con  $\lambda = 532$  nm, símbolos semiabiertos, eje y derecho) para los medios M con la proporción del componente multifuncional que puede fotopolimerizarse B en toda la formulación. La proporción sumarial del componente multifuncional B y del componente monofuncional B en toda la formulación puede deducirse de las tablas 4a y 4b.

5

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar medios holográficos, expuestos a la luz que contienen una formulación de fotopolímeros con un módulo  $G_{UV}$  en el intervalo entre 0,1 MPa y 160 MPa y un  $\Delta n \geq 0,008$  en el que

i. se prepara una formulación de fotopolímeros que comprende,

- 5 A) polímeros de matriz como red amorfa  
 B) una combinación de un monómero de escritura monofuncional y de un monómero de escritura multifuncional  
 C) un sistema de fotoiniciadores  
 D) opcionalmente un componente que no puede fotopolimerizarse  
 10 E) dado el caso catalizadores, estabilizadores de radicales, disolventes, aditivos así como otros coadyuvantes y/o aditivos,

ii. la formulación de fotopolímeros se lleva en forma de medios,

iii. los medios se someten a un experimento de exposición a la luz holográfico para escribir el holograma y

iv. el medio se expone por completo a radiación UV para fijar el holograma

15 tratándose en caso de los monómeros de escritura de compuestos funcionalizados con acrilato y/o metacrilato, siendo el contenido total de monómeros de escritura en la formulación de fotopolímeros  $\geq 30\%$  en peso y  $\leq 45\%$  en peso, presentando la formulación de fotopolímeros no expuesta a la luz un módulo  $G_0 < 0,7$  MPa y ajustándose el módulo  $G_{UV}$  de la formulación de fotopolímeros expuesta a la luz en el intervalo previsto entre 0,1 MPa y 160 MPa a través de la razón de la proporción relativa del monómero de escritura monofuncional con respecto a la proporción  
 20 relativa del monómero de escritura multifuncional en el contenido total de monómero de escritura, de manera que se hace efectivo un módulo alto mediante una proporción relativa alta del monómero de escritura multifuncional y un módulo bajo mediante una proporción relativa alta del monómero de escritura monofuncional en el contenido total de monómero de escritura.

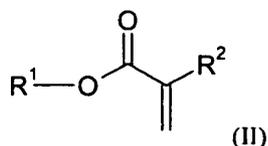
25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los medios holográficos, expuestos a la luz presentan un módulo  $G_{UV}$  en el intervalo entre 0,3 MPa y 40, preferentemente entre 0,7 MPa y 15 MPa.

30 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** los monómeros de escritura y los polímeros de matriz se seleccionan de manera que el índice de refracción de cada uno de los dos monómeros de escritura o bien es en al menos 0,05 unidades mayor que el índice de refracción de los polímeros de matriz o el índice de refracción de cada uno de los dos monómeros de escritura es al menos en 0,05 unidades menor que el índice de refracción de los polímeros de matriz.

35 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los polímeros de matriz son poliuretanos, que se preparan particularmente mediante la reacción de un componente que lleva grupos NCO y de un componente reactivo con NCO, presentando al menos uno de los dos componentes un peso equivalente superior a 200 g/mol, preferentemente superior a 350 g/mol y no produciéndose además preferentemente en la estructura principal polimérica ninguna estructura cíclica.

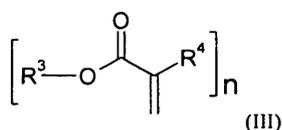
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** los poliuretanos en el estado curado completamente presentan una temperatura de transición vítrea  $T_G < -45$  °C.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el monómero de escritura monofuncional tiene la fórmula general (II),



40 en la que  $R^1$ ,  $R^2$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos y el monómero de escritura monofuncional presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea  $T_G < 15$  °C.

45 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el monómero de escritura multifuncional tiene la fórmula general (III)

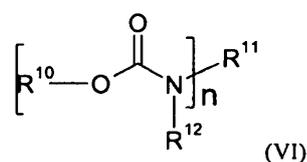


en la que es  $n \geq 2$  y  $n \leq 4$  y  $R^3$ ,  $R^4$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos y el monómero de escritura multifuncional presenta preferentemente un índice de refracción de  $n_D^{20} > 1,50$ .

5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado porque** la formulación de fotopolímeros contiene además plastificantes.

10 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el plastificante se selecciona de modo que el índice de refracción del plastificante sea al menos en 0,05 unidades menor que el índice de refracción del polímero de matriz, cuando ambos monómeros de escritura tienen índices de refracción mayores que los polímeros de matriz y el índice de refracción del plastificante sea en al menos 0,05 unidades mayor que el índice de refracción de los polímeros de matriz, cuando ambos monómeros de escritura tienen índices de refracción menores que el índice de refracción de los polímeros de matriz.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado porque** como plastificantes se usan uretanos de fórmula general (VI),



15 en los que es  $n \geq 1$  y  $n \leq 8$  y  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  son hidrógeno y/o independientemente entre sí restos orgánicos lineales, ramificados, cíclicos o heterocíclicos no sustituidos o dado el caso sustituidos también con heteroátomos, estando sustituido preferentemente al menos uno de los restos  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  con al menos un átomo de flúor y siendo de manera especialmente preferente  $R^{10}$  un resto orgánico con al menos un átomo de flúor.

20 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 **caracterizado porque** el sistema de fotoiniciadores comprende un colorante aniónico, catiónico o neutro y un coiniador.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el  $\Delta n$  de medios holográficos, expuestos a la luz individuales con distintas proporciones de monómeros de escritura monofuncionales y multifuncionales varía en menos del 55 %, pudiéndose calcular la variación tal como sigue:  $(\Delta n_{\text{máx}} - \Delta n_{\text{mín}}) \Delta n_{\text{mín}} \cdot 100 \%$ .

25 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** una capa compuesta por la formulación de fotopolímeros se une en la etapa ii) con un sustrato.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado porque** la capa compuesta por la formulación de fotopolímeros se une con otro sustrato.

30 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizado porque** el revestimiento y el o los sustratos se unen mediante laminado o adhesión.

16. Medio holográfico expuesto a la luz, que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15.

Figura 1:

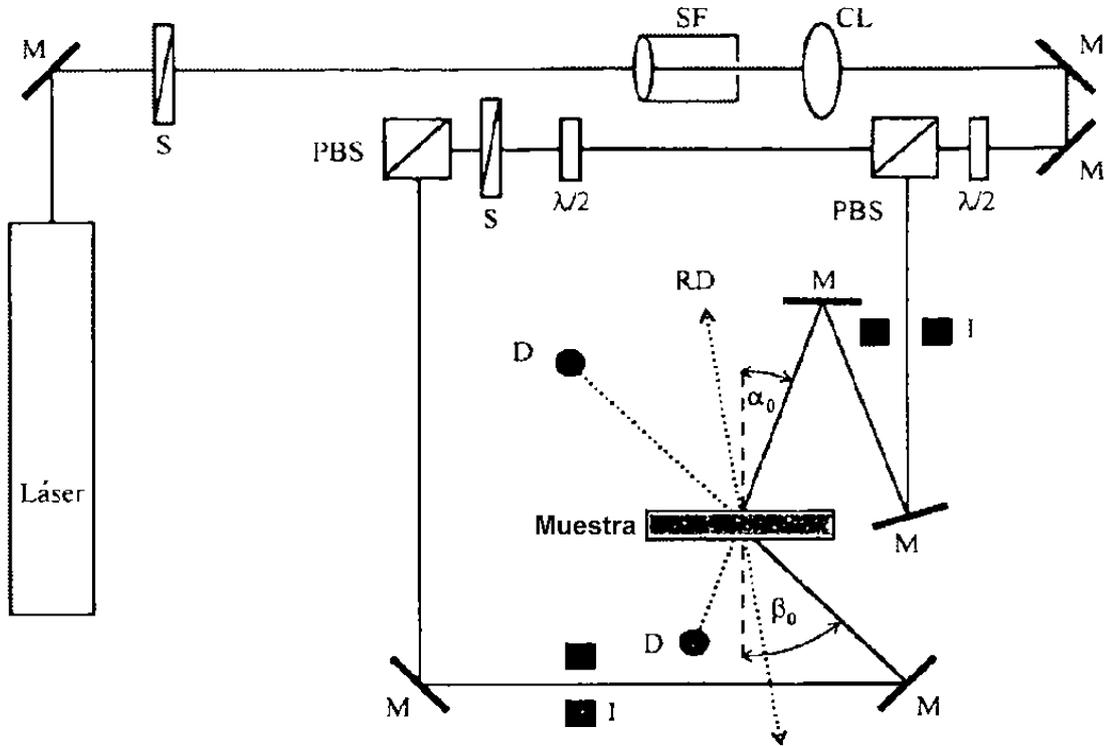
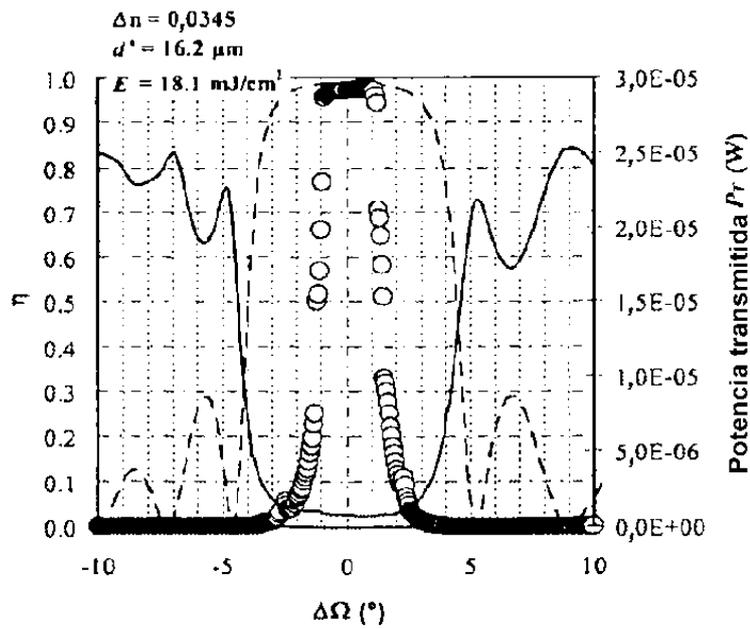
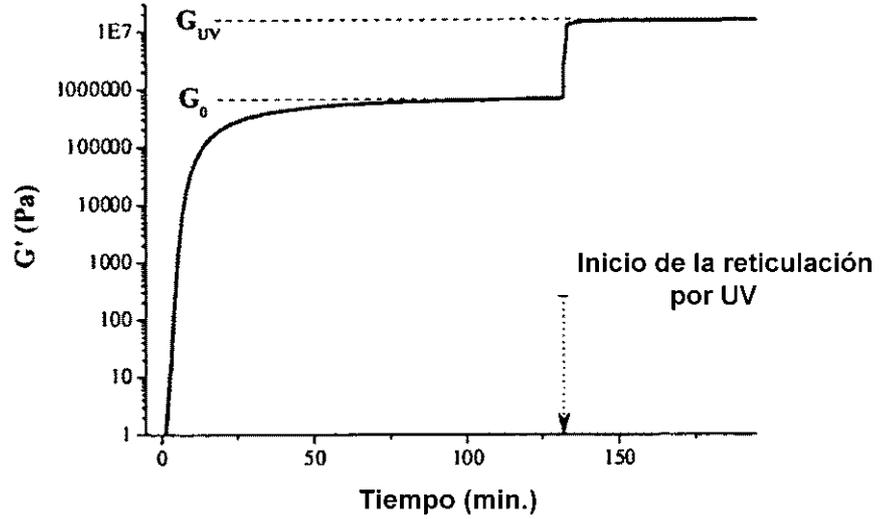


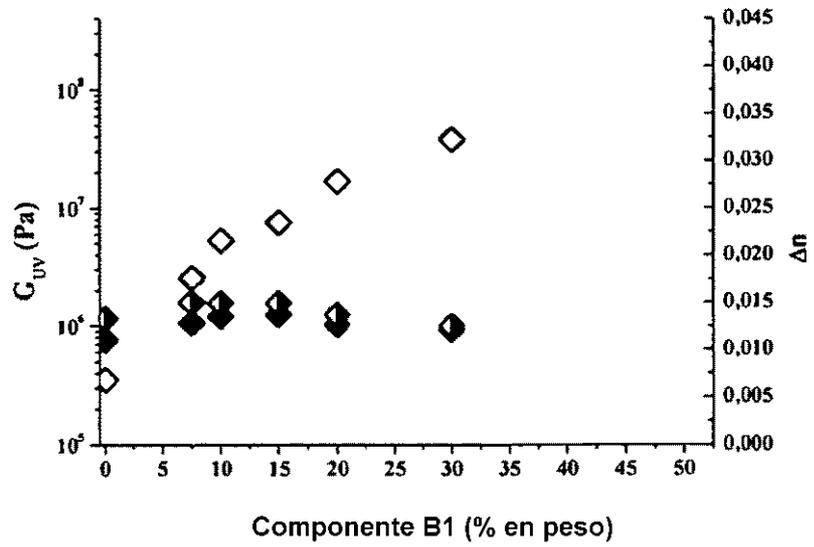
Figura 2:



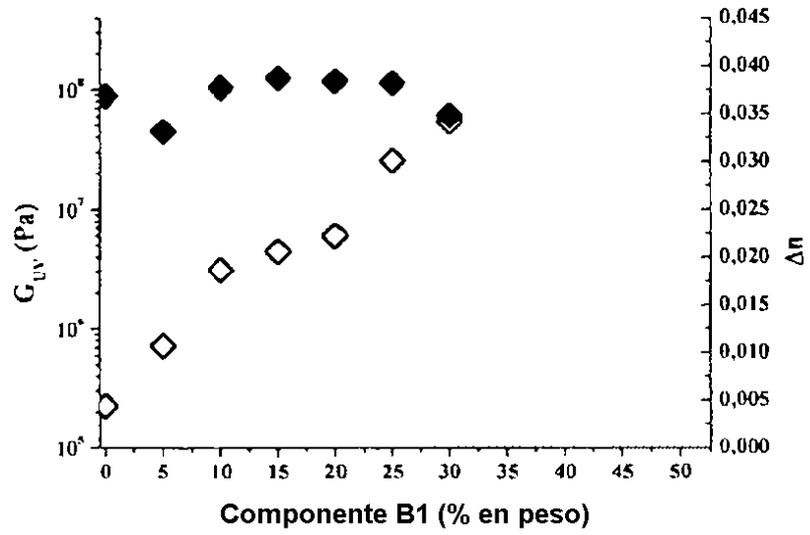
**Figura 3:**



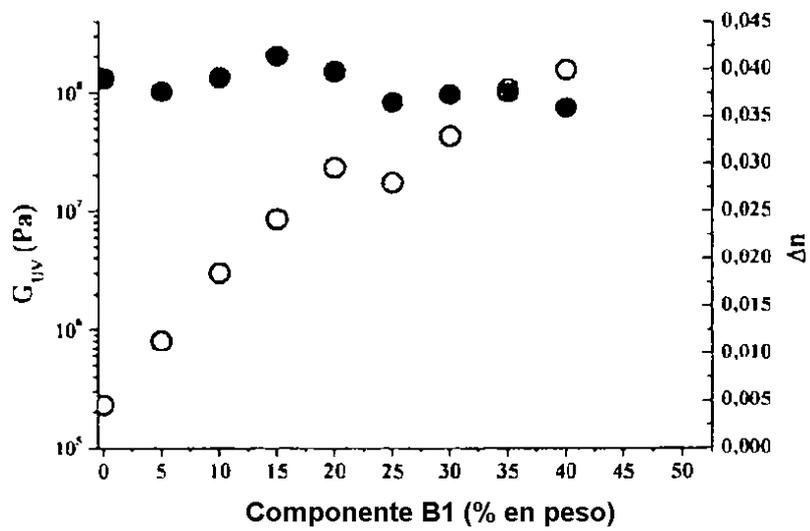
**Figura 4:**



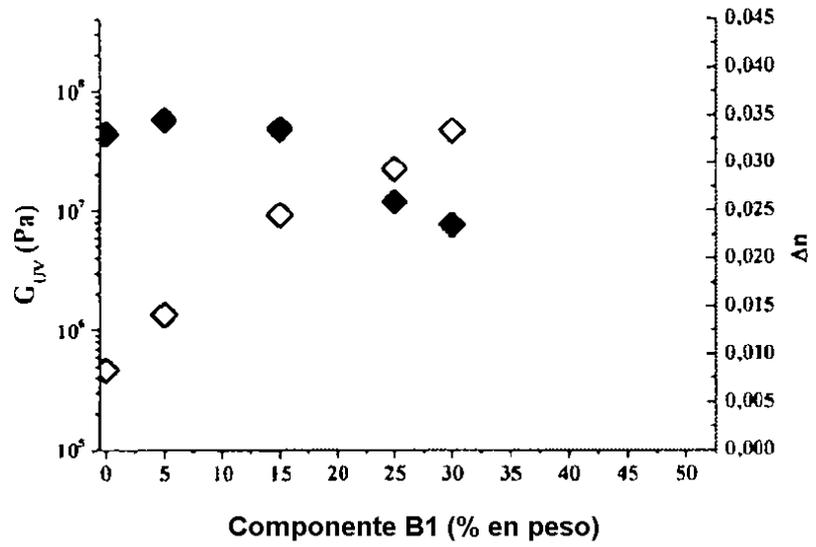
**Figura 5:**



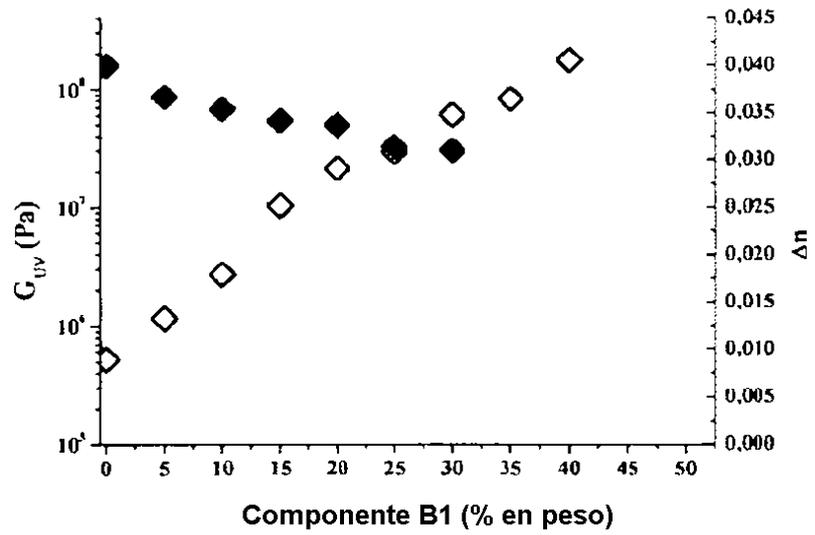
**Figura 6:**



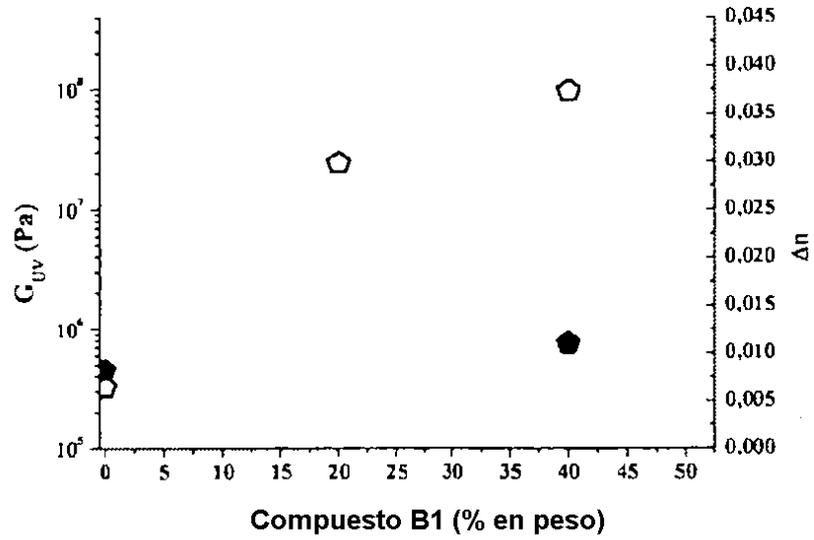
**Figura 7:**



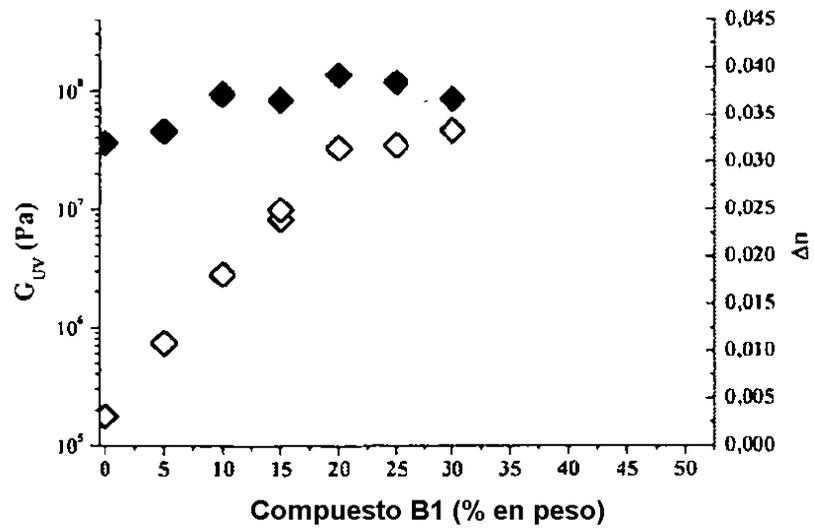
**Figura 8:**



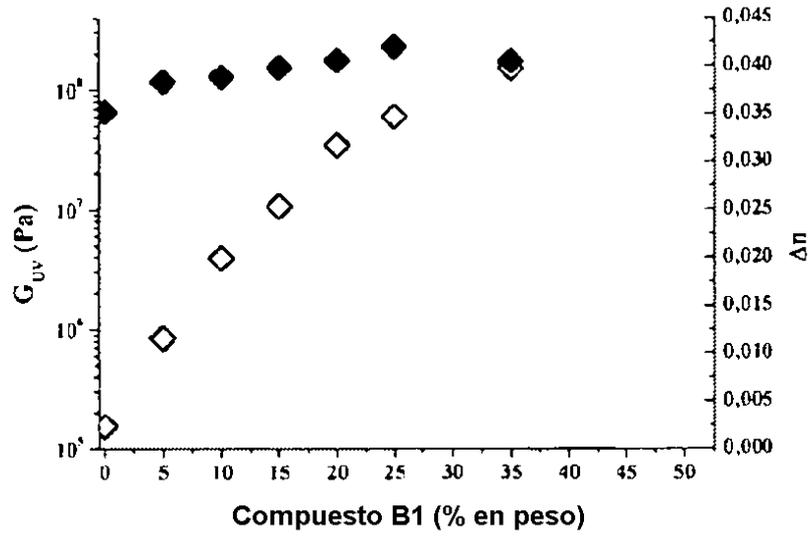
**Figura 9:**



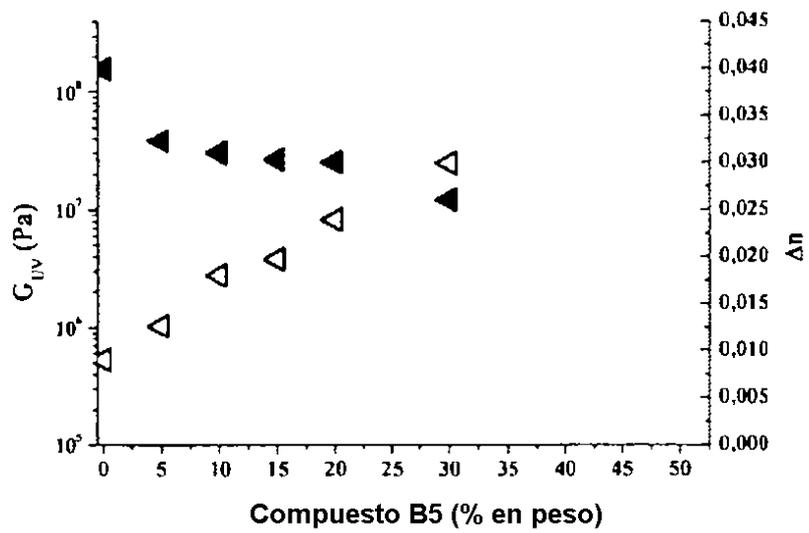
**Figura 10:**



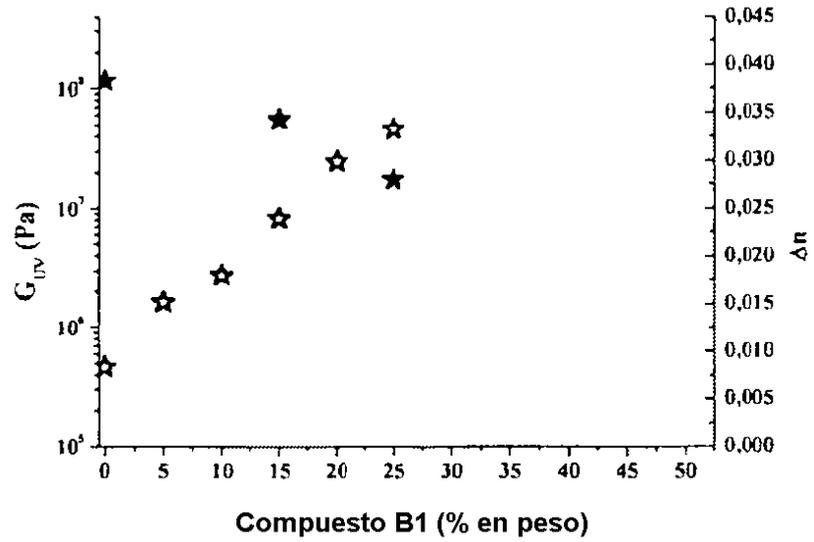
**Figura 11:**



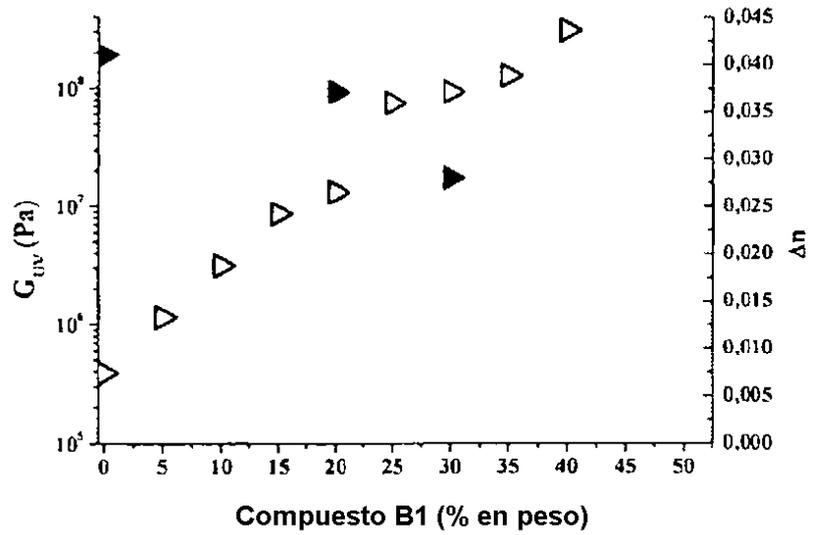
**Figura 12:**



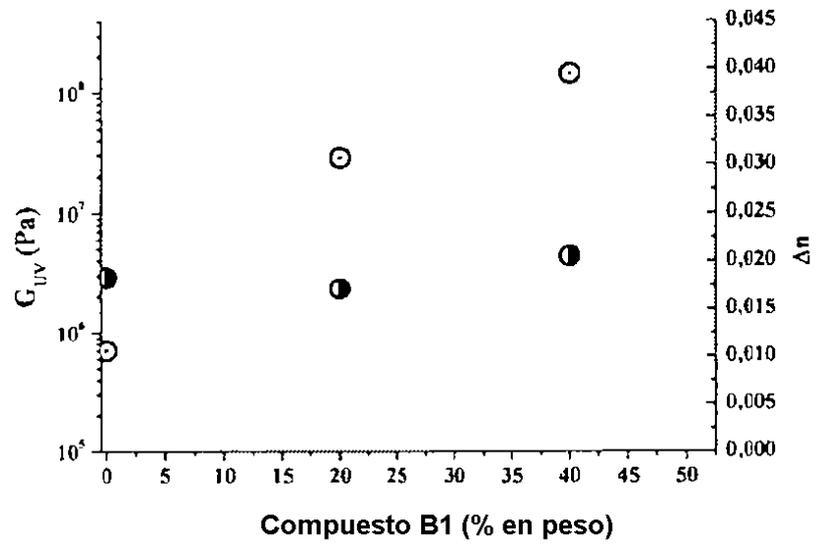
**Figura 13:**



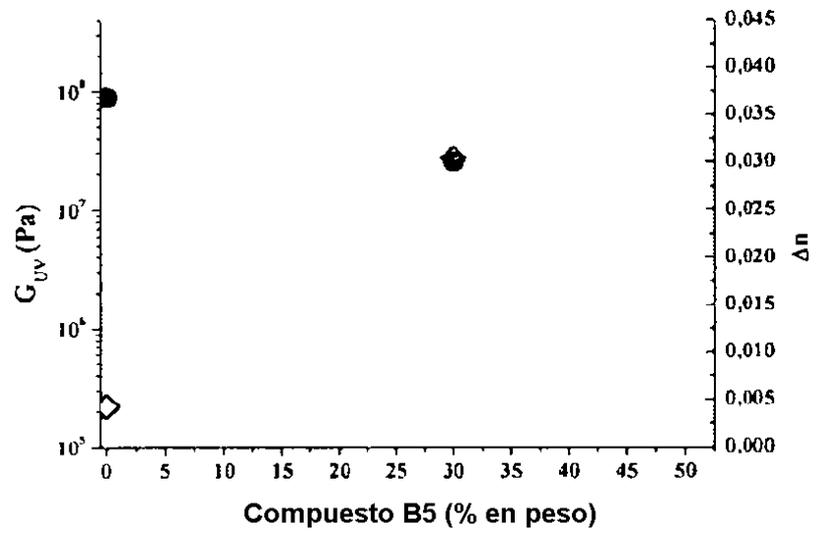
**Figura 14:**



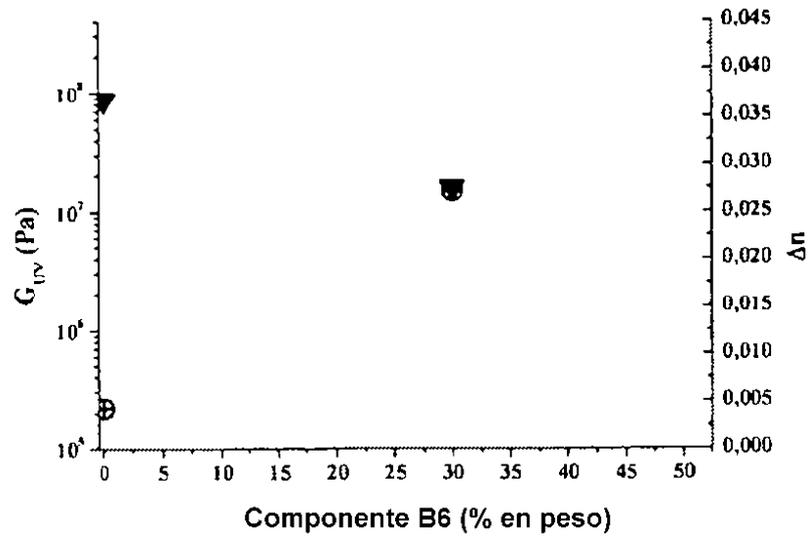
**Figura 15:**



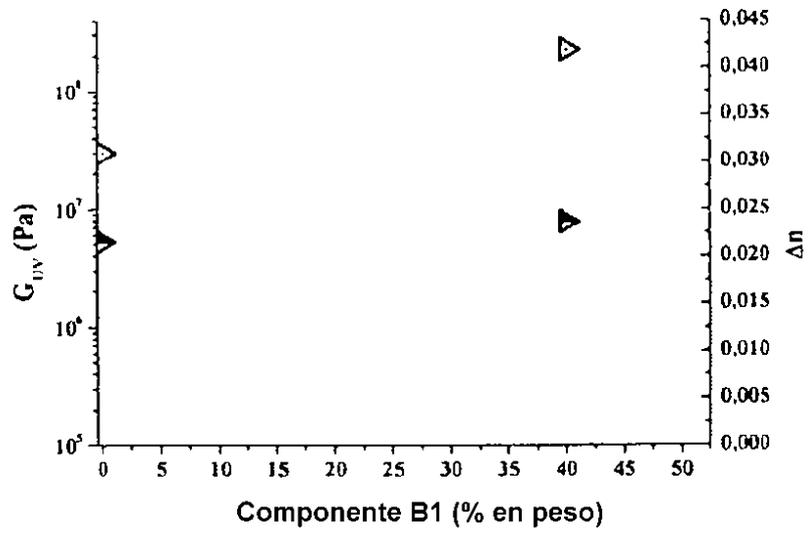
**Figura 16:**



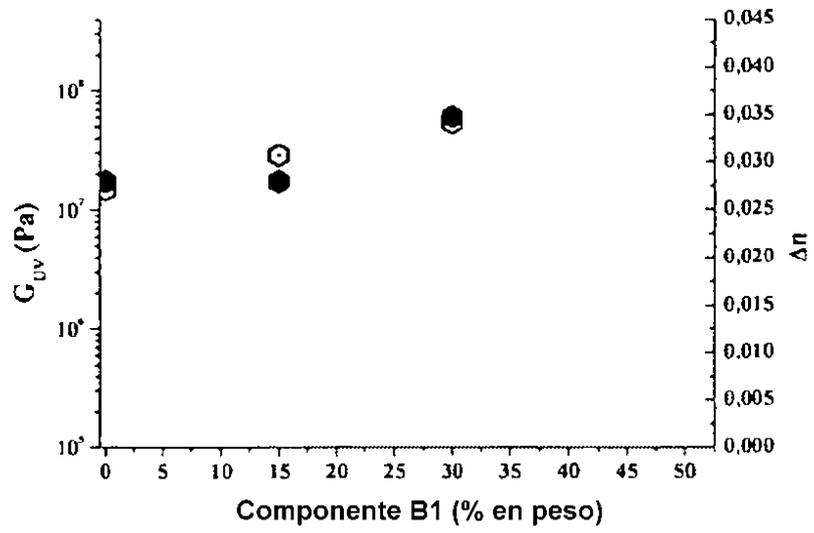
**Figura 17:**



**Figura A**



**Figura B:**



**Figura C:**

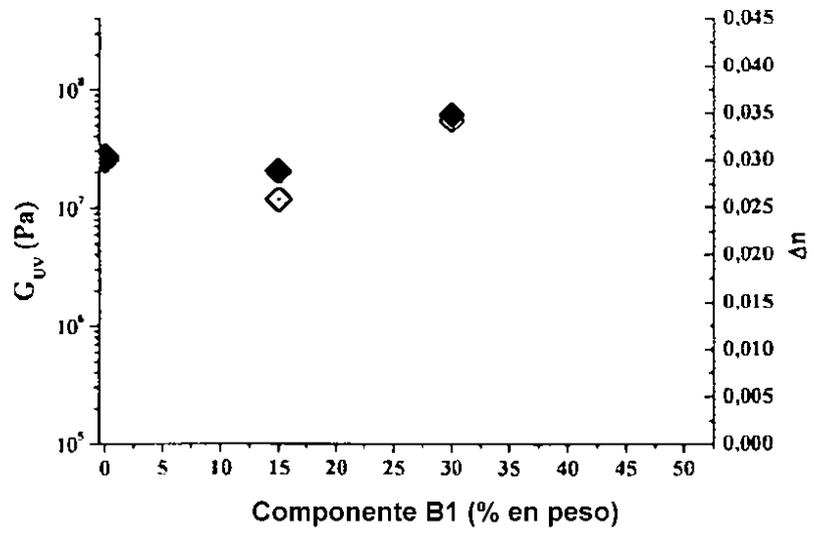


Figura D:

