(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 388 506**

(51) Int. CI.:
G11B 7/245 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06761983 .3**
(96) Fecha de presentación: **08.06.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1894193**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

(54) Título: **Memoria de datos óptica, su fabricación y su uso**

(30) Prioridad:
17.06.2005 DE 102005028145

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

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

(72) Inventor/es:
YESILDAG, Mehmet-Cengiz;
POST, Bernd;
HAGEN, Rainer;
KOSTROMINE, Serguei;
MEYER, Klaus y
OSER, Rafael

(74) Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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

Memoria de datos óptica, su fabricación y su uso

La invención se refiere a una estructura de capas que presenta una capa de información a base de un polímero fotodireccionable, así como a una memoria de datos óptica a base de esta estructura de capas, a su fabricación y a su uso para aplicaciones de seguridad, tales como por ejemplo tarjetas inteligentes o etiquetas inteligentes.

Como tarjetas inteligentes se designan tarjetas de plástico en tamaño de tarjetas bancarias que según el estado de la técnica actual incluyen un elemento de memoria inteligente en forma de un chip electrónico con funcionalidad de memoria y cálculo. Ciertos valores típicos de un chip electrónico son: microprocesador de 8-bit; frecuencia de reloj de 5 MHz; volumen de memoria de 40 - 60 kilobytes.

Debido al modo de función integrado, independiente se usan tarjetas inteligentes para aplicaciones que requieren un alto nivel de seguridad. Esto significa seguridad frente a falsificación, seguridad de datos y verificación de la autenticidad.

Ciertas aplicaciones típicas de tarjetas inteligentes son:

- tarjetas de identificación ("*ID cards*") para identificar la identidad del titular de la tarjeta
- tarjetas sanitarias para almacenar datos médicos de una persona
- tarjetas de crédito y bancarias para transacciones financieras electrónicas

Ciertas aplicaciones nuevas se caracterizan particularmente por la combinación de diversas funciones en una denominada tarjeta multifunción ("*multi application card*"). La tarjeta multifunción se designa también como monedero electrónico debido a las múltiples aplicaciones.

Las generaciones futuras de tarjetas multifunción se volverán parte de la vida cotidiana cada vez más, es decir se integrarán también un mayor número de diversas funciones en una tarjeta. Por tanto se exigirá un nivel de seguridad adaptado según en cada caso el tipo de datos, debiendo satisfacer el nivel de seguridad proporcionado por la tarjeta las máximas exigencias.

Un ejemplo actual de una combinación de este tipo que se impulsa mediante un aumento de la necesidad de seguridad, es la combinación de la biometría con tarjetas inteligentes y documentos de identidad. A estos últimos pertenecen carnés de identidad, pasaportes, carnés de conducir, tarjetas de acceso etc., que están constituidos como las tarjetas inteligentes por un material compuesto de lámina de plástico con chip de memoria integrado.

Los requisitos principales en las generaciones futuras de los tipos de tarjetas descritos son:

- capacidad de memoria suficiente para datos digitales y analógicos
- alta seguridad de datos que se garantiza mediante soluciones técnicas en relación con autorización de lectura, autorización de escritura y protección frente a copias
- seguridad de datos escalable, es decir diferenciabilidad de datos de distinto nivel de seguridad o confidencialidad
- ampliabilidad (*technology upgrades*), de modo que pueden integrarse también procedimientos biométricos futuros y nuevas aplicaciones múltiples
- baja complejidad del sistema en relación con la estructura de capas con sus elementos de memoria y de seguridad y la integración en una tarjeta o un documento

La base de estas memorias de datos ópticas son los denominados polímeros fotodireccionables.

Para fines de memorias de datos son adecuados especialmente polímeros y copolímeros que contienen grupos laterales, que se caracterizan por una posibilidad de variación muy amplia de las propiedades. Su peculiaridad especial es que sus propiedades ópticas tales como absorción, emisión, reflexión, birrefringencia, dispersión, pueden modificarse reversiblemente de manera inducida por la luz. Ejemplos de este tipo son los polímeros de grupos laterales que contienen grupos azobenzoicos según el documento US-A 5 173 381. Estos pertenecen a la clase de los polímeros fotodireccionables.

Los polímeros fotodireccionables se caracterizan por la capacidad de formar, en caso de radiación con luz polarizada, una birrefringencia dirigida. Los patrones de birrefringencia inscritos pueden hacerse visibles en la luz polarizada. Se sabe además que puede inscribirse una birrefringencia localmente limitada en capas de estos polímeros en un punto cualquiera con luz polarizada, cuyo eje principal se mueve conjuntamente en caso de giro de la dirección de polarización. La birrefringencia dirigida se forma en caso de iluminación holográfica según el patrón de interferencia y conduce a la difracción de luz. Por consiguiente es posible también el almacenamiento holográfico

de información analógica o digital.

Como medio de grabación holográfica pueden integrarse polímeros fotodireccionables por ejemplo en tarjetas ópticas.

El documento JP 61-162386 A describe una lámina de material compuesto con preferentemente un polímero de poli(cloruro de vinilo) como material de soporte, en la que la capa de reflexión metálica tiene un espesor no superior a 300 nm. No se menciona una capa de barrera.

El documento DE 199 14 325 C1 describe un material de grabación óptica regrabable para láser azul que contiene al menos un colorante azoico polimérico y/u oligomérico que modifica su disposición espacial en caso de irradiación mediante radiación electromagnética polarizable y eventualmente al menos una agrupación anisotrópica de forma que se caracteriza porque el máximo de absorción del colorante cumple una determinada especificación y el proceso de escritura está sujeto igualmente a determinadas especificaciones. No se mencionan láminas de material compuesto con un sustrato basado en policarbonato ni datos de espesor para la capa de reflexión y posibles capas de barrera adicionales.

El documento EP 0 335 032 A2 describe un dispositivo para el almacenamiento de información óptico reversible usando polímeros como medio de memoria, conteniendo el dispositivo una película de un polímero amorfo como medio de memoria y está ajustado para almacenar la información por medio de una variación local del orden molecular. No se describen láminas de material compuesto con sustrato basado en policarbonato, la presencia de capas de reflexión metálicas ni sus espesores de capa así como la presencia de posibles capas de barrera adicionales dependiendo de estas capas.

El documento WO 01/61690 A1 se refiere a un procedimiento según el cual puede almacenarse información digital en un medio bidimensionalmente extendido múltiples veces de manera inducida por la luz y puede eliminarse de nuevo, en el que la información puede leerse ópticamente. No se mencionan capas de reflexión metálicas con un espesor de capa superior a 300 nm así como la presencia de una capa de barrera polimérica adicional, cuando la capa de reflexión no sea más gruesa de 300 nm.

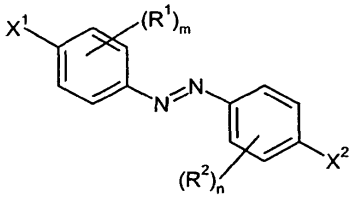
Existe la necesidad de nuevos productos con futuro asegurado que puedan cumplir todos los requisitos mencionados simultáneamente.

Por tanto, el objetivo de la invención es facilitar memorias de datos ópticas, preferentemente en forma de tarjetas de memoria ópticas holográficas, las denominadas tarjetas inteligentes, que cumplan estos requisitos.

El objetivo pudo solucionarse mediante la estructura, la fabricación y el uso de memorias de datos ópticas que presentan al menos una capa o generalmente una zona que está constituida por un plástico orgánico, que no contiene componentes inorgánicos o metálicos y está configurada como capa de memoria.

El objeto de la invención son láminas de material compuesto que están constituidas por la siguiente estructura de capas:

a) capa de memoria de un polímero orgánico fotodireccionable con unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (I)



(I),

en la que

R^1 y R^2 independientemente entre sí representan hidrógeno o un sustituyente no iónico,

m y n independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2,

X^1 y X^2 significan $X^{1'}$-R^3 o $X^{2'}$-R^4,

en los que

$X^{1'}$ y $X^{2'}$ representan un enlace directo, -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)- o -N=N-,

R^3, R^4, R^5 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20}, arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(C=O)-,

alquenil(C_2 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(SO_2)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(SO_2)- o aril(C_6 a C_{10})-(SO_2)-,

R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10} o

$X^{1'}$-R^3 y $X^{2'}$-R^4 representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, CF_3 o CCl_3,

b) eventualmente capa de barrera transparente,
c) al menos una capa de reflexión metálica,
d) eventualmente capa adhesiva,
e) capa de sustrato basada en policarbonato,

en la que, para el caso en que la capa de reflexión metálica no sea más gruesa de 300 nm, está presente al menos una capa de barrera que presenta al menos un material de barrera polimérico seleccionado del grupo polietileno, PET parcialmente cristalino, polisulfona, poliestireno hidrogenado y sus copolímeros con isopreno y butadieno.

Por sustituyentes no iónicos ha de entenderse halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, fenoxilo, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, alquil(C_1 a C_{20})-(=O)-O-, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-NH-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-NH-, alquil(C_1 a C_{20})-O-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-NH-(C=O)- o aril(C_6 a C_{10})-NH-(C=O)-.

Los restos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y arilo pueden estar sustituidos por su parte con hasta 3 restos de la serie halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10} y los restos alquilo y alquenilo pueden ser de cadena lineal o ramificados.

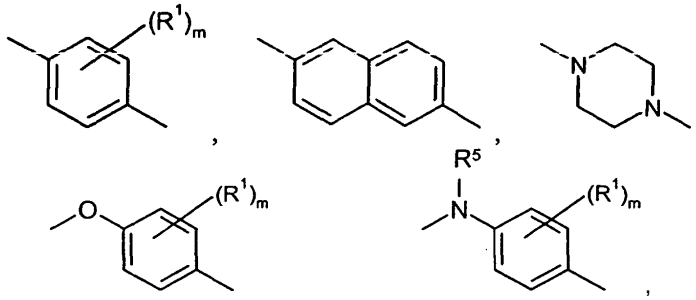
Por halógeno ha de entenderse flúor, cloro, bromo y yodo, particularmente flúor y cloro.

Los compuestos de fórmula (I) están unidos covalentemente a la estructura principal polimérica, por regla general a través de un espaciador. Por ejemplo, X^1 (o X^2) de la fórmula (I) puede representar entonces un espaciador de este tipo, particularmente puede representar -S^1-T^1-(Q^1)i-$X^{1'}$,

en el que

X^1 tiene el significado indicado anteriormente,

Q^1 representa -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O)-, -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)-, -(CH_2)$_p$-, p- o m-C_6H_4- o un resto divalente de las siguientes estructura



i representa un número entero de 0 a 4, pudiendo tener los Q^1 individuales distintos significados para i >1,

T^1 representa -(CH_2)$_p$-, pudiendo estar interrumpida la cadena por -O-, -NR^9-, o -$OSiR^{10}{}_2$O-,

S^1 representa un enlace directo, -O-, -S- o -NR^9-,

p representa un número entero de 2 a 12, preferentemente de 2 a 8, particularmente de 2 a 4,

R^9 representa hidrógeno, metilo, etilo o propilo,

R^{10} representa metilo o etilo y

R^5 a R^8, R^1, m tienen el significado indicado anteriormente.

Se prefieren polímeros fotodireccionables (PAP), que pueden encontrarse como homopolímeros o copolímeros, preferentemente como homopolímeros de cadena lateral y copolímeros de cadena lateral, y contienen los colorantes de azobenceno en el grupo lateral.

Las cadenas principales del PAP proceden de las siguientes estructuras básicas: poliacrilato, polimetacrilato,

poliacrilamida, polimetacrilamida, polisiloxano, poliurea, poliuretano, poliéster, poliestireno o celulosa. Se prefieren poliacrilato, polimetacrilato y poliacrilamida.

Los PAP tienen preferentemente temperaturas de transición vítrea T_g de al menos 40ºC, de manera especialmente preferente de al menos 90ºC. La temperatura de transición vítrea puede determinarse por ejemplo según B. Vollmer, Grundriss der Makromolekularen Chemie, pág. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962.

Los PAP tienen normalmente un peso molecular determinado como promedio en peso de 3.000 g/mol a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 5.000 g/mol a 1.500.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel (contrastada con poli(metacrilato de metilo) (PMMA)).

Como cadena lateral de los polímeros fotodireccionables se prefieren fragmentos de colorantes azoicos así como, eventualmente, adicionalmente al menos una agrupación anisotrópica de forma (mesógeno).

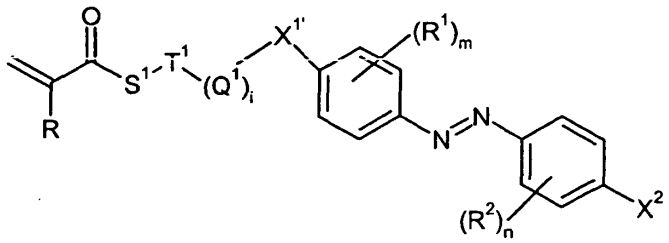
En caso de los PAP usados preferentemente, los fragmentos de colorantes azoicos están unidos covalentemente a la cadena principal polimérica por regla general a través de espaciadores flexibles. Los fragmentos de colorantes azoicos entran en interacción con la radiación electromagnética y a este respecto modifican su orientación espacial.

Los mesógenos están unidos por regla general del mismo modo que los fragmentos de colorantes azoicos. No han de absorber necesariamente la luz actínica, puesto que actúan como grupo molecular pasivo. Por tanto no son fotoactivos en el sentido anterior. Su objetivo es reforzar la birrefringencia inducible por la luz y estabilizarla tras la acción de la luz.

La reorientación de los fragmentos de colorantes tras la exposición con luz actínica se conoce por ejemplo por estudios para espectroscopia de absorción polarizada: una muestra expuesta anteriormente con luz actínica se somete a estudio entre 2 polarizadores en el espectrómetro UV/VIS (por ejemplo, la empresa CARY 4G, espectrómetro UV/VIS) en la zona espectral de la absorción de los colorantes. En caso de giro de la muestra alrededor de la normal de la muestra y posición de los polarizadores adecuada, por ejemplo en estado cruzado, se deduce la reorientación de los colorantes del transcurso de la intensidad de la extinción como función del ángulo de muestra y puede determinarse debido a ello de manera unívoca.

Un parámetro importante es la orientación del eje longitudinal de la molécula. Ésta puede determinarse por ejemplo por medio de la configuración molecular mediante modelado molecular (por ejemplo CERIUS).

Se prefieren de manera especialmente preferente láminas de material compuesto que están caracterizadas porque el polímero orgánico fotodireccionable en la capa de memoria a) presenta unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II)



(II),

en la que

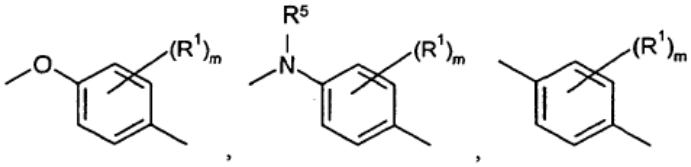
R representa hidrógeno o metilo y

los otros restos tienen el significado indicado anteriormente.

Son especialmente adecuados polímeros fotodireccionables (PAP) con unidades estructurales que se basan en los compuestos de fórmula (II), en la que

$X^{1'}$ significa -(CO-O)-, -(CO-NR^5)- y -N=N-,

Q^1 significa



y

i = es 1

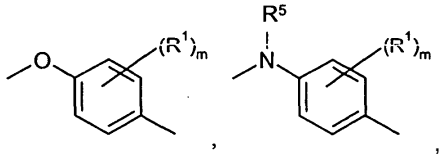
y los otros restos tienen el significado indicado anteriormente.

Como polímeros fotodireccionables se usan de manera especialmente preferente aquéllos cuya solubilidad en disolventes orgánicos corresponde a colorantes típicos que se usan para medios de CD-R y DVD-R. Una solubilidad correspondiente permite la aplicación del polímero fotodireccionable a partir de la disolución sobre sustratos de plásticos sin que éstos se modifiquen química o físicamente.

Por tanto se prefieren especialmente láminas de material compuesto que están caracterizadas porque el polímero orgánico fotodireccionable en la capa de memoria a) presenta unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II) en la que

$X^{1'}$ tiene el significado indicado anteriormente,

Q^1 significa



i = significa 1 y

S^1 es $-NR^9-$

y los restos R, T^1, X^2, R^1, R^2 y R^9 así como m y n tienen el significado indicado anteriormente.

S' en forma de $-NR^9-$ confiere al PAP la solubilidad en los disolventes usados habitualmente para la producción de formatos CD-R o DVD-R, tales como por ejemplo 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP). Así puede aplicarse el PAP como capa de memoria a partir de la disolución directamente sobre un sustrato de plástico mediante los procedimientos de revestimiento habituales, tales como por ejemplo rasquetado, colada, revestimiento por rotación. La superficie del plástico, particularmente del policarbonato, no se corroe a este respecto. Otro objeto de la invención son memorias de datos ópticas que garantizan escritura óptica, almacenamiento permanente, lectura óptica, regrabación óptica y protección frente a la eliminación o sobreescritura de información en la capa de memoria, que están constituidas por

I) una o varias capas de cubierta transparentes, con baja birrefringencia, no dispersantes, amorfas

II) una lámina de material compuesto según la invención, tal como se describe anteriormente,

III) eventualmente un soporte de plástico en forma al menos de una lámina de plástico o de un material compuesto de lámina de plástico o de un sustrato de plástico.

Preferentemente, la memoria de datos según la invención está realizada como tarjeta inteligente óptica holográfica. Como tarjeta inteligente óptica en el sentido de la invención se designa una tarjeta de memoria a base de láminas de plástico que permiten almacenamiento óptico, lectura y regrabación de información. La tarjeta inteligente según la invención alcanza con respecto a las tarjetas inteligentes actuales claros progresos en la capacidad de memoria con complejidad del sistema reducida simultáneamente así como funcionalidad ampliada con respecto a la personalización, seguridad de documentos / protección frente a la falsificación.

Las imágenes holográficas conocidas por el mercado, denominadas características de seguridad de nivel 1 y nivel 2, pueden colocarse en la capa de un polímero fotodireccionable. Por una característica de seguridad de nivel 1 se entiende una característica claramente distinguible a simple vista sin otros medios auxiliares, que sirve para la seguridad de documentos o producto. Por característica de seguridad de nivel 2 se entiende una característica visible no directamente, sino únicamente a través de medios auxiliares, tales como láser, lámparas UV o microscopios.

Otras características de seguridad por ejemplo microescritura, guías de onda ópticas con signatura de desenclavamiento e imágenes de polarización pueden realizarse igualmente a través de etapas de iluminación.

Ciertos procedimientos ópticos para la codificación de datos, particularmente la codificación de hardware holográfica en forma de codificación de fases, codificación de intensidad o codificación de polarización son accesibles a través de la capa según la invención de un polímero fotodireccionable.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de una lámina de material compuesto, en el que

A) el polímero fotodireccionable se disuelve en un disolvente,

B) la disolución se aplica sobre un sustrato o sobre la capa de barrera transparente o sobre la capa de reflexión en caso de que existan,

C) el disolvente se evapora y la lámina de material compuesto se seca.

Las capas pueden generarse o conformarse mediante proyección por rotación (*spin coating*), rasquetado, colada, laminado, revestimiento por inmersión, estampación en caliente, serigrafiado, pulverización y conformación a alta presión (*high-pressure forming*).

Preferentemente, la memoria de datos está realizada como tarjeta multifunción, una “tarjeta inteligente óptica” en tamaño de tarjeta bancaria. Las tarjetas inteligentes se describen en las normas internacionales ISO 10373-1, ISO 7810 / 7816. Para tarjetas inteligentes sin contacto se remite a las normas ISO 14443 e ISO 15376.

Como alternativa a estas normas pueden realizarse también documentos relativos a personas (documentos de identidad, carnés de conducir, etc.).

Otras formas de realización son códigos de seguridad sin contacto, particularmente tarjetas de acceso (*secure access cards*) que cumplen la función de códigos de seguridad, así como tarjetas de memoria ópticas (*flash memory sticks* o *memory cards*) para ordenadores y aparatos multimedia portátiles (reproductor MP3/4, reproductor de TV, cámaras digitales, teléfonos móviles, ordenadores portátiles, etc.), así como etiquetas libremente confeccionables para proteger productos o marcas, además etiquetas para fines logísticos, por ejemplo la gestión de procedimientos de producción o almacenamiento; además billetes de banco que contienen la memoria de datos como elemento visible.

Las memorias de datos según la invención cumplen todos los requisitos básicos para el almacenamiento permanente y/o reversible de datos o características de seguridad. A ello pertenecen particularmente el nivel de la birrefringencia inducible por la luz, la alta calidad/pureza óptica como condición previa para una difracción holográfica eficaz, la estabilidad a largo plazo de la birrefringencia inducible por la luz en caso de almacenamiento y en caso de selección, alta resolución lateral de la capa polimérica, la posibilidad de regrabar información/datos digitales o analógicos en general mediante la sobreescritura directa de datos anteriores o mediante eliminación de datos anteriores y la escritura posterior, la posibilidad de fijar información/datos almacenados en general (de manera codificada o visible) para el fin del almacenamiento de datos, es decir protegerlos frente a la eliminación completa y proteger zonas también frente a la primera escritura, y ninguna contracción de material que pueda conducir a delaminación o modificación de la superficie, lo que puede producir a su vez distorsiones o modificaciones de contraste en las imágenes de información.

La capa de memoria puede aplicarse directamente a partir de una disolución sobre una lámina de policarbonato.

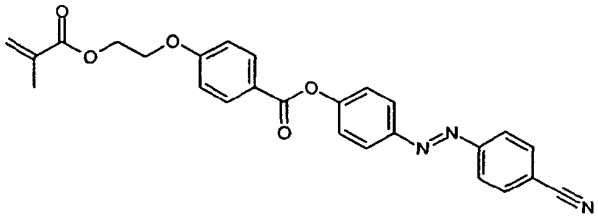
La lámina de policarbonato se metaliza antes de aplicar la capa de memoria. Esta variante se presenta por ejemplo cuando se usan disolventes agresivos para la disolución del PAP. Adicionalmente puede aplicarse, particularmente cuando la capa metálica es muy delgada, una capa de barrera sobre o debajo de la capa metálica. Las capas se generan por medio de procedimientos conocidos.

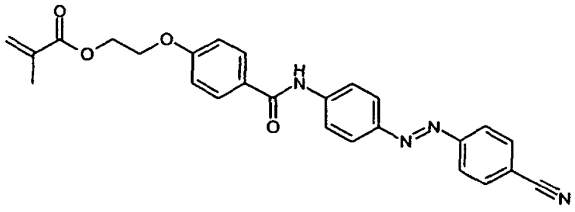
Las ventajas principales de la memoria de datos según la invención son el nivel de seguridad alto y variable en etapas de la memoria de datos, el potencial de la memoria de datos para una alta capacidad de memoria.

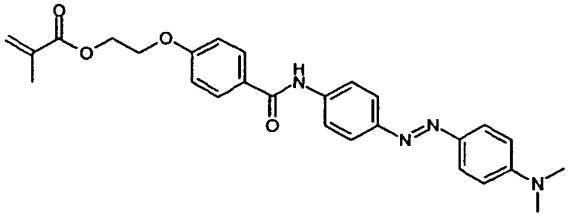
La memoria de datos según la invención se caracteriza además por las siguientes propiedades especiales relevantes para la aplicación como tarjeta multifunción:

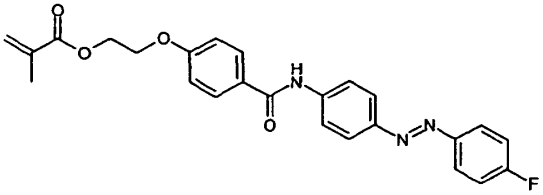
- complejidad reducida (puede suprimirse por ejemplo la antena para transpondedores)
- libertad de diseño con respecto a la forma y el tamaño del campo de memoria
- libertad de diseño con respecto al aprovechamiento de la superficie de memoria (pueden asignarse al usuario distintas zonas de memoria).
- pueden depositarse datos de cualquier tipo de manera holográficamente codificada.
- seguridad escalable
- pueden exponerse a la luz elementos de identificación.
- multifuncionalidad mediante accesibilidad de distintas técnicas de iluminación, con ayuda de las cuales son posibles tanto imágenes en escala de grises, como información digital, como codificación holográfica.

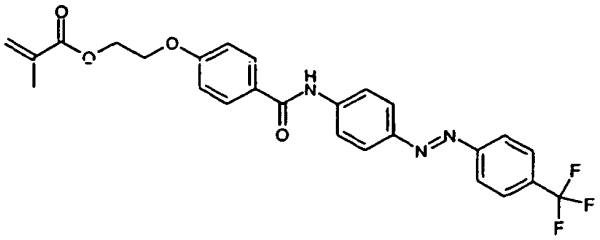
Ciertos compuestos especialmente preferentes para PAP son por ejemplo:

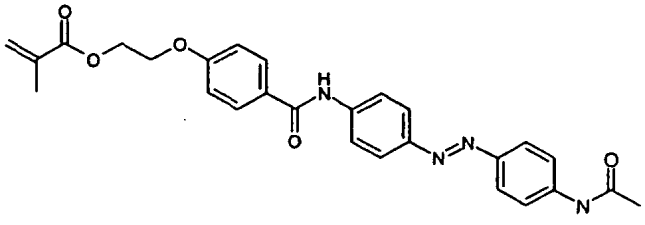


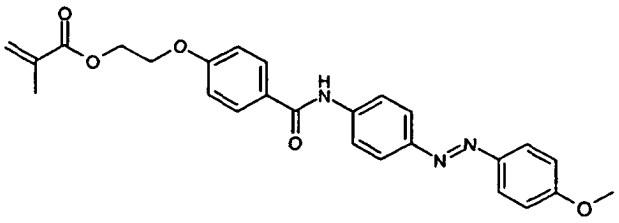


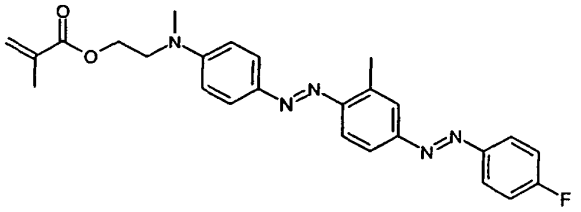


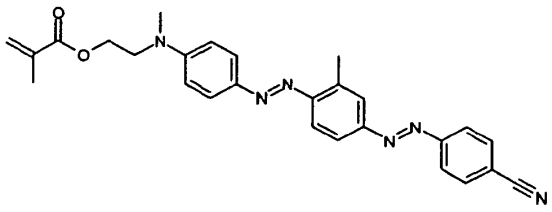


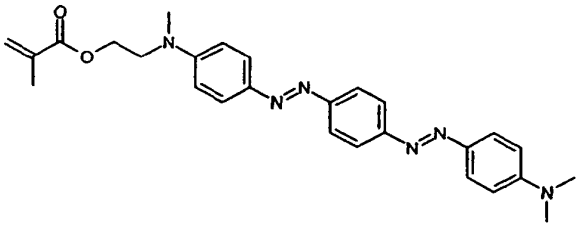


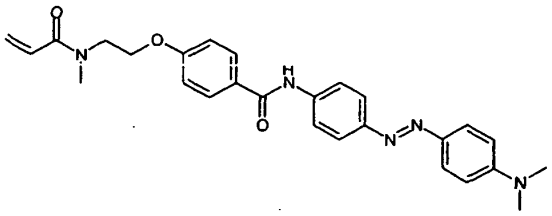


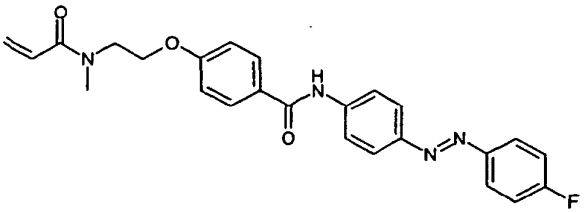


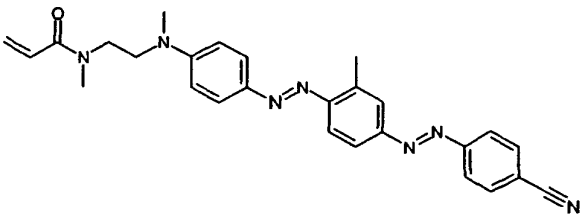






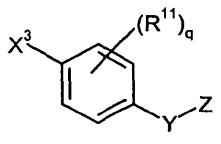






El material polimérico u oligomérico orgánico, amorfo (PAP) puede portar además de las unidades estructurales, por ejemplo de fórmula (I), agrupaciones anisotrópicas de forma (III). Éstas están unidas también covalentemente, por regla general a través de un espaciador, a las estructuras principales poliméricas.

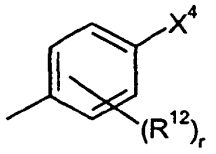
Las agrupaciones anisotrópicas de forma tienen por ejemplo la estructura de fórmula (III)



(III),

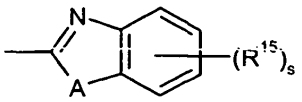
en la que

Z representa un resto de fórmulas



(IIIa)

o



(IIIb)

,

en las que

A representa O, S o N-alquilo C_1 a C_4,

X^3 representa $-X^{3'}-(Q^2)_j-T^2-S^2-$,

X^4 representa $X^{4'}-R^{13}$,

$X^{3'}$ y $X^{4'}$ independientemente entre sí representan un enlace directo, -O-, -S-, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, -(C=O)-, -(CO-O)-, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ o $-(CNR^8-NR^5)-$,

R^5, R^8 y R^{13} independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20}, arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(C=O)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(SO_2)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(SO_2)- o aril(C_6 a C_{10})-(SO_2)- o

$X^{4'}-R^{13}$ puede representar hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, CF_3 o CCl_3,

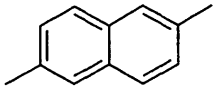
R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10},

Y representa un enlace sencillo, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, $-CON(CH_3)-$, $-N(CH_3)CO-$, -O-, -NH- o $-N(CH_3)-$,

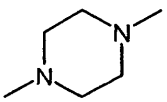
R^{11}, R^{12}, R^{15} independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, fenoxilo, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-O-, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-NH-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-NH-, alquil(C_1 a C_{20})-O-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-NH-(C=O)-o aril(C_6 a C_1)-NH-(C=O)-,

q, r y s independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2,

Q^2 representa -O-, -S-, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, -(C=O)-, -(CO-O)-, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$, $-(CNR^8-NR^5)-$, $-(CH_2)_p-$, p- o m-C_6H_4- o un resto divalente de fórmulas



o



j representa un número entero de 0 a 4, pudiendo tener los Q^2 individuales distintos significados para j > 1,

T^2 representa $-(CH_2)_p-$, pudiendo estar interrumpida la cadena por -O-, $-NR^9-$, o $-OSiR^{10}{}_2O-$,

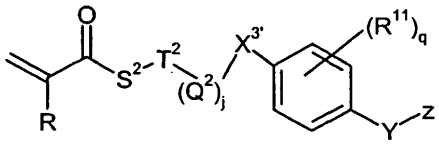
S^2 representa un enlace directo, -O-, -S- o $-NR^9-$,

p representa un número entero de 2 a 12, preferentemente de 2 a 8, particularmente de 2 a 4,

R^9 representa hidrógeno, metilo, etilo o propilo y

R^{10} representa metilo o etilo.

Las agrupaciones anisotrópicas de forma (III) están unidas preferentemente a través de los denominados espaciadores a por ejemplo acrilatos o metacrilatos y presentan entonces la fórmula (IV)



(IV),

en la que

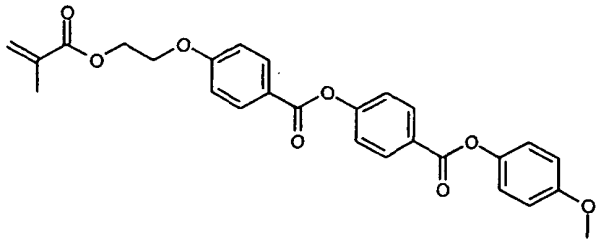
R representa hidrógeno o metilo y

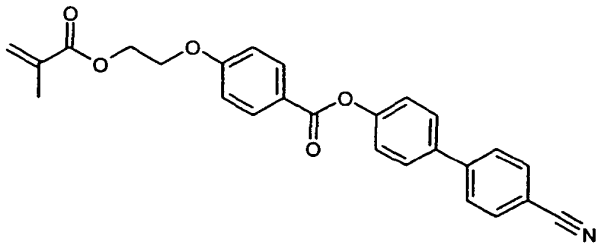
los otros restos tienen el significado indicado anteriormente.

Los restos alquilo, cicloalquilo, alquenilo y arilo pueden estar sustituidos por su parte con hasta 3 restos de la serie halógeno, ciano, nitro, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10} y los restos alquilo y alquenilo pueden ser de cadena lineal o ramificados.

Por halógeno ha de entenderse flúor, cloro, bromo y yodo, particularmente flúor y cloro.

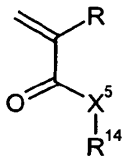
Ciertos compuestos especialmente preferentes de fórmula (IV) con grupos anisotrópicos de forma son por ejemplo:





Además de estos componentes funcionales, los PAP pueden contener también componentes que sirven principalmente para reducir el contenido porcentual de componentes funcionales, particularmente de componentes colorantes. Además de este objetivo pueden ser responsables también de otras propiedades de los PAP, por ejemplo la temperatura de transición vítrea, cristalinidad de líquido, propiedad de formación de películas, etc.

Para los PAP a base de plásticos de poliacrilo o metacrilo se prefieren amidas o ésteres de ácido acrílico o metacrílico de fórmula (V)



(V)

en la que

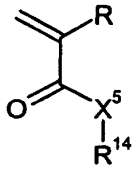
R representa hidrógeno o metilo,

X^5 representa -O- o -(N-R^{15})-

R^{14} y R^{15} independientemente entre sí representan alquilo C_1 a C_{20} eventualmente ramificado o representan un resto que contiene al menos otra unidad acrilo o juntos forman un elemento de puente $-(CH_2)_f-$,$-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ o $-CH_2-CH_2-N(R)-CH_2-CH_2-$, en el que

f representa de 2 a 6.

Se prefieren de manera muy especialmente preferente compuestos de fórmula (Va)



(Va),

en la que

R representa hidrógeno o metilo,

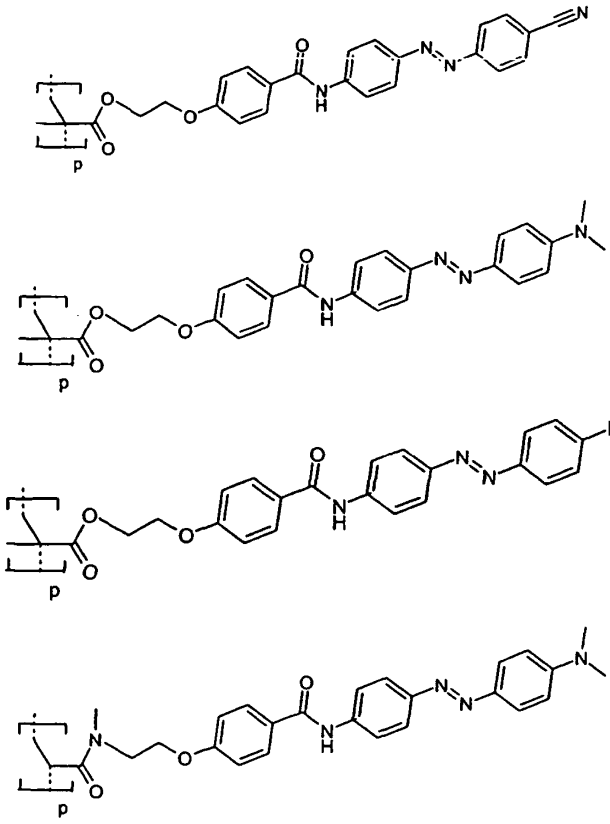
X^5 representa -(N-R^{15})- y

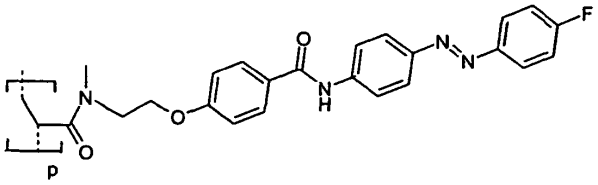
R^{14} y R^{15} tienen el significado definido anteriormente.

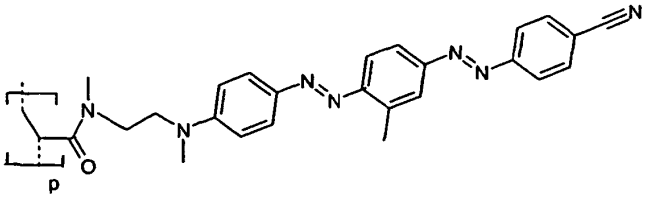
La introducción de estas unidades monoméricas confiere a los PAP la solubilidad en los disolventes típicos para la producción de CD-R o DVD-R, tal como por ejemplo 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP), mediante el cual pueden aplicarse los PAP directamente sobre el sustrato de policarbonato. La superficie del policarbonato no se corroe a este respecto.

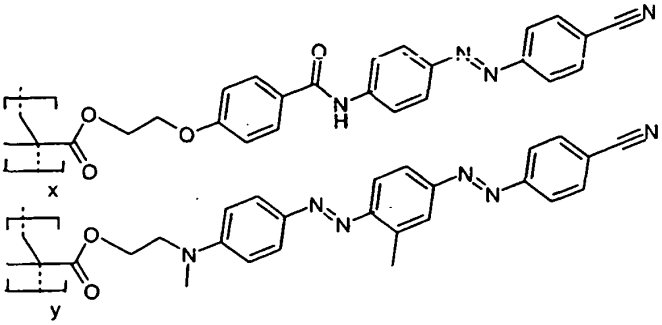
Además de los componentes funcionales de fórmulas I y II, que son responsables del almacenamiento de la información óptica a través de la luz actuante fotofísicamente eficaz, los polímeros pueden contener también otros componentes que portan colorantes de otras clases que contribuyen principalmente a la absorción de la luz exterior UV, VIS e IR, cuyo espectro de longitud de onda no solapa con la longitud de onda de la luz fotofísicamente eficaz, por ejemplo de un denominado láser de escritura, y con ello protegen las unidades estructurales I, II y III frente a la luz exterior de una manera que se deposita la información almacenada en la capa de memoria de manera estable a la luz. Sin embargo pueden estar contenidos también otros comonómeros.

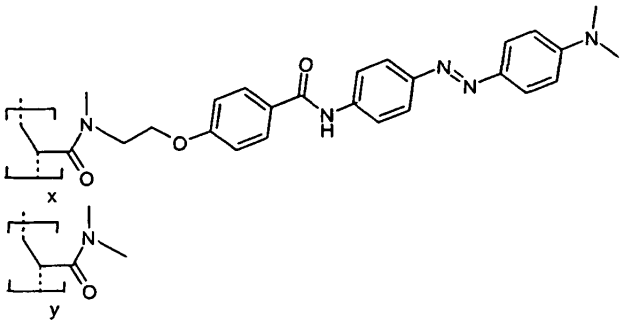
Ciertos PAP especialmente preferidos son por ejemplo:

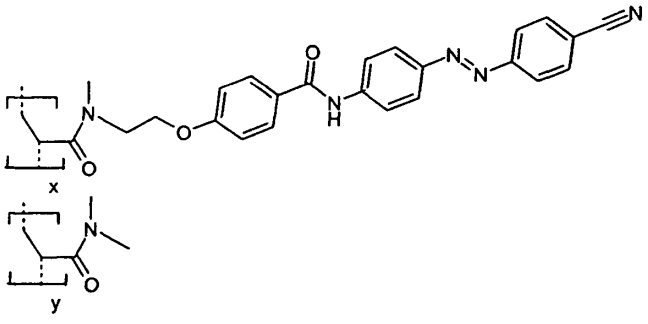


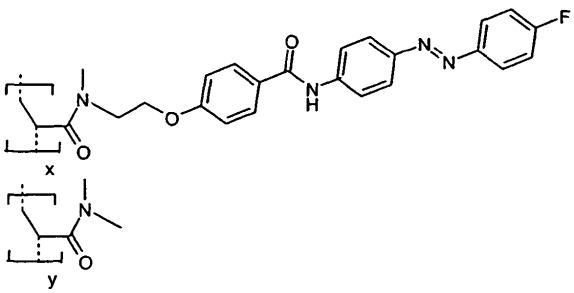


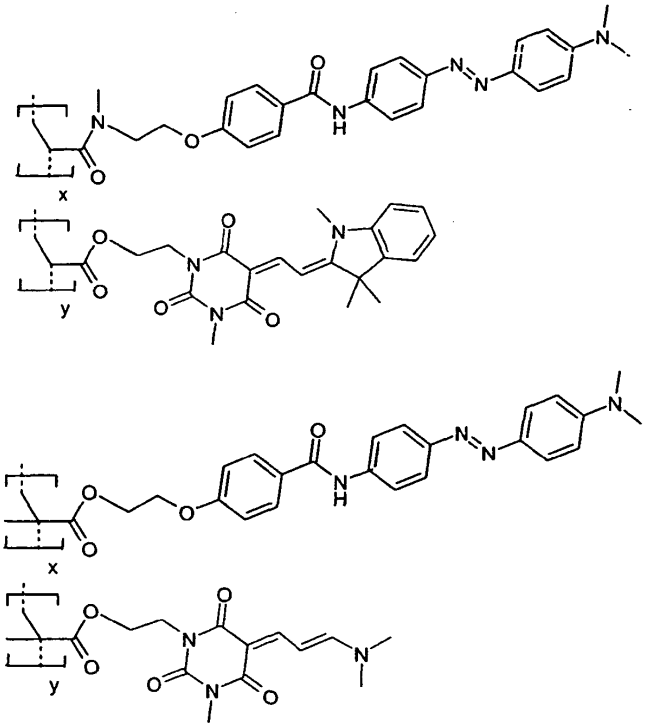












con x, y y p de 5 a 50.000, preferentemente de 10 – 20.000 y x del 1% en mol al 99% en mol sobre la base de x e y e y de (100% en mol - x). Preferentemente, la concentración de II según en cada caso los coeficientes de absorción de II asciende a entre el 0,1% y el 100% con respecto a la respectiva mezcla. La proporción entre II y IV asciende a entre 100:0 y 1:99, preferentemente entre 100:0 y 20:80, de manera muy especialmente preferente entre 100:0 y 50:50.

Los polímeros fotodireccionables (PAP) muestran cambios del índice de refracción inducidos por la luz muy altos, cuya dimensión puede ajustarse de manera dirigida a través de la dosis de energía luminosa irradiada. Pueden alcanzarse valores de birrefringencia en la capa preferentemente superiores a 0,07 en la zona espectral visible, de manera especialmente preferente superiores a 0,1, de manera muy especialmente preferente superiores a 0,15. Con ello es posible generar zonas en una capa de PAP mediante iluminación que tengan un índice de refracción diferente, de modo que la información del tipo más general puede depositarse, es decir puede almacenarse de manera permanente.

Los PAP pueden aplicarse a partir de la disolución sobre un soporte (capa de sustrato, particularmente sobre una lámina de soporte mediante técnicas conocidas, tales como por ejemplo revestimiento por rotación, pulverización, rasquetado, revestimiento por inmersión etc. Los espesores de capa de las películas resultantes se encuentran habitualmente entre 10 nm y 50 μm, preferentemente entre 30 μm y 5 μm, de manera especialmente preferente entre 200 nm y 2 μm.

Dependiendo del o de los procedimientos deseados para leer / seleccionar la información almacenada en la película de PAP, la lámina de soporte (capa de sustrato) está dotada de una capa de reflexión que presenta una reflectividad de al menos el 20%. La capa de reflexión está constituida en una forma de realización por una capa metálica. Pueden usarse metales o aleaciones metálicas, preferentemente aluminio, titanio, oro y plata, de manera especialmente preferente aluminio y plata.

La fabricación se realiza según procedimientos conocidos tales como electrodeposición, deposición por evaporación y bombardeo catódico.

Pueden usarse también láminas termoplásticas metalizadas habituales en el comercio.

En una segunda forma de realización, la capa de reflexión está formada como estructura de múltiples capas en la que el grado de reflexión deseado se consigue mediante múltiples reflexiones dirigidas en su estructura de capas.

La capa de reflexión se caracteriza por una reflectividad óptica de al menos el 20%. La reflectividad promedio en la zona espectral visible (VIS) y de infrarrojo cercano (NIR) se encuentra en preferentemente al menos el 50%, preferentemente en al menos el 80%, de manera especialmente preferente en al menos el 90%.

Las capas de reflexión metálicas especialmente gruesas (>300 nm) sirven también para proteger el material de soporte frente a los disolventes que se usan en la aplicación de los polímeros fotodireccionables. Esto es importante

para el caso en que el disolvente pueda corroer el material de la lámina de soporte.

Para impedir una corrosión de este tipo de la lámina de soporte o eventualmente un desprendimiento de la capa de reflexión, pueden usarse en algunas combinaciones de disolvente de PAP y material de soporte también una o varias capas de barrera adicionales como protección. Tales capas pueden fabricarse a partir de la disolución, mediante deposición por evaporación o mediante distintos procedimientos de CVD (*chemical vapor deposition*, deposición química de vapor), tales como por ejemplo polimerización por plasma y tienen un espesor habitualmente entre 5 y 500 nm. Los materiales de barrera son polietileno, PET parcialmente cristalino, polisulfona, poliestireno hidrogenado y sus copolímeros con isopreno y butadieno.

Otra variante, aplicar una capa de protección sobre la lámina de soporte, es la coextrusión, en la que por ejemplo puede llevarse una capa de polisulfona sobre la lámina de policarbonato.

Como capa(s) de cubierta para la memoria de datos óptica se usan preferentemente las denominadas lacas protectoras. La laca protectora puede usarse para los siguientes fines: protección frente a UV y protección frente a la exposición a la intemperie, protección frente al rayado, protección mecánica, estabilidad mecánica y estabilidad frente a la temperatura. Para la aplicación objetivo tarjeta inteligente y tarjeta de identificación (pasaporte) son necesarias particularmente la protección frente a UV y protección frente al rayado.

La capa de cubierta es preferentemente una laca que se endurece mediante radiación, preferentemente una laca que se endurece por UV. Los revestimientos que se endurecen por UV se conocen y se describen en la bibliografía, por ejemplo P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, volumen 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 31 - 235. Estos pueden obtenerse comercialmente como material puro o como mezcla. Las bases de material forman acrilatos epoxídicos, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, poliacrilatos acrilados, aceites acrilados, acrilatos de silicio, acrilatos de poliéter modificados con amina y no modificados con amina. Además de acrilatos o en lugar de acrilatos pueden usarse metacrilatos. Además pueden usarse productos poliméricos que contienen como componentes polimerizables grupos vinilo, viniléter, propenilo, alilo, maleinilo, fumarilo, maleimida, diciclopentadienilo y/o acrilamida. Se prefieren acrilatos y metacrilatos. Los fotoiniciadores que pueden obtenerse comercialmente pueden estar contenidos con del 0,1% en peso a aproximadamente el 10% en peso, por ejemplo cetonas aromáticas o derivados de benzoína.

En otra realización, la capa de cubierta está constituida por una lámina de plástico que está revestida con la laca mencionada. La lámina de plástico se aplica mediante colada, rasquetado, proyección por rotación (*spin coating*), serigrafiado, pulverización o laminado. La laca puede aplicarse antes o después de esta etapa de procedimiento sobre la lámina de plástico.

La capa de cubierta debe cumplir las siguientes propiedades: alta transparencia en el intervalo de longitudes de onda de 750 nm a 300 nm, preferentemente de 650 nm a 300 nm, con baja birrefringencia, no dispersante, amorfa, resistente al rayado, preferentemente medido según la prueba de dureza con lápiz u otras pruebas de abrasión que usan los fabricantes de tarjetas, una viscosidad preferentemente de aproximadamente 100 mPas a aproximadamente 100.000 mPas.

Se prefieren especialmente resinas/lacas que durante la iluminación sólo se contraen poco, presentan una funcionalidad de doble enlace débil y un peso molecular relativamente alto. Por tanto, ciertas propiedades de material especialmente preferentes son una densidad de dobles enlaces inferior a 3 mol/kg, una funcionalidad inferior a 3, de manera muy especialmente preferente inferior a 2,5 y un peso molecular Mn superior a 1.000 y de manera muy especialmente preferente superior a 3.000 g/mol.

La aplicación del líquido se realiza mediante colada, rasquetado o proyección por rotación (*spin coating*).

El endurecimiento posterior se realiza mediante iluminación extensa, preferentemente mediante iluminación con luz UV.

Tales capas de laca pueden contener también absorbedores UV para zonas espectrales de UV y absorbedores de luz para distintas zonas espectrales VIS (con excepción de la longitud de onda de escritura y lectura usada), tales como por ejemplo colorantes de merocianina polimerizables (documentos WO 2004/086390 A1, DE 103 13 173 A1) o nanopartículas.

La capa de sustrato tiene el objetivo de un soporte para la memoria de datos que le confiere estabilidad mecánica, o es necesario para otra integración del sistema, por ejemplo como lámina adhesiva. Preferentemente, la capa de sustrato está configurada como lámina.

Los requisitos ópticos en capas de barrera, capas de cubierta y materiales de soporte resultan de los procedimientos para escribir información en la capa de memoria, para seleccionar y para fijar; las capas deben ser transparentes a la luz láser que se usa para leer y escribir y sin influencia sobre la polarización.

Con escritura se designa un procedimiento de iluminación en el que la longitud de onda o el intervalo de longitudes de onda de la luz solapa con la zona de absorción del material de memoria de PAP según la invención, de modo que

la luz se vuelve fotofísicamente eficaz y el procedimiento de fotoorientación deseado tiene lugar en el plano molecular.

El intervalo de longitudes de onda preferente de la luz fotofísicamente eficaz se encuentra entre 380 nm y 568 nm, de manera especialmente preferente entre 395 nm y 532 nm.

En caso de iluminaciones fotográficas se irradia por regla general en incidencia perpendicular con luz láser o luz de lámpara. En caso de iluminaciones de interferencia, tal como se usa para la holografía, pueden incidir haces también de manera oblicua. Los procedimientos holográficos permiten la iluminación de uno o a la vez de los dos lados de la memoria de datos.

Dependiendo de las geometrías de iluminación deseadas para el proceso de escritura, las capas límites de la capa de memoria deben ser transparentes, sin distorsión, acromáticas y sin birrefringencia.

En caso de escritura desde arriba valen estos requisitos para la(s) capa(s) de cubierta. En caso de esta geometría de iluminación, la memoria de datos tiene por regla general una capa de reflexión.

En caso de escritura desde abajo valen estos requisitos adicionalmente para los materiales de soporte y para las capas de barrera eventualmente existentes.

Con lectura (selección) se designa el procedimiento que trae de nuevo los datos almacenados. La selección tiene lugar con el ojo o un sistema de cámara como detector, mientras se irradia luz (luz del día, luz artificial, por ejemplo de diodos de láser semiconductor, o luz láser) en el sitio de la información almacenada, cuya longitud de onda o intervalo de longitudes de onda preferentemente no solapa con la zona de absorción del material de memoria de PAP según la invención, de modo que la luz no se vuelve fotofísicamente eficaz.

El intervalo de longitudes de onda de la luz de lectura se encuentra en la zona visible (VIS) o infrarrojo cercano (NIR), preferentemente en el intervalo de longitudes de onda entre 633 nm y 1350 nm, de manera especialmente preferente entre 650 nm y 1200 nm.

La intensidad de la luz de lectura es, en caso de irradiación de banda ancha, habitualmente inferior a 10 mW/(cm^2 nm), en caso de irradiación de banda estrecha habitualmente inferior a 10 mW/cm^2, preferentemente inferior a 1 mW/cm^2.

Una irradiación en la zona de absorción de la capa de memoria no conduce a una modificación de la información almacenada bajo la condición de que la duración de iluminación se seleccione de manera suficientemente corta y/o la intensidad de luz se seleccione de manera suficientemente baja.

Si se selecciona en reflexión, la fuente de luz y el detector/ojo se encuentran en el mismo sitio de la memoria de datos. La forma de realización preferente para esta geometría de iluminación de la memoria de datos presenta una capa de reflexión. Los requisitos ópticos mencionados se refieren como en el caso del proceso de escritura particularmente a la(s) capa(s) de cubierta.

La selección en transmisión significa que la iluminación y la observación/detección tienen lugar por dos lados distintos. Los requisitos ópticos mencionados se refieren en este caso adicionalmente al material de soporte, y siempre que exista, también la capa de barrera.

Una forma de realización especialmente preferente para esta geometría de iluminación de la memoria de datos presenta una escotadura en el material de soporte, una denominada ventana óptica, en la que está introducida la lámina de material compuesto según la invención de manera enrasada.

El objeto de la invención es también un procedimiento para fijar información escrita. Con fijación se quiere decir la protección frente a la eliminación por medio de la luz o energía térmica.

La información escrita puede fijarse exponiéndose la película de PAP escrita en el lugar de la información almacenada a luz UV/VIS intensiva, tal como la suministra por ejemplo la irradiación del sol directa o un aparato de iluminación comparable (por ejemplo Atlas Suntester, 750 W/m^2). Para la fijación de información escrita son adecuados especialmente PAP con unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II), en la que S^1 es $-NR^9-$.

La dosis de energía típica se encuentra en de 500 kJ/m^2 a 5000 kJ/m^2.

Una estabilización frente a la eliminación por equivocación se alcanza calentando la lámina de material compuesto según la invención escrita a temperaturas en la región de la temperatura de transición vítrea T_g o hasta 70ºC por encima de la misma, preferentemente en el intervalo de temperatura de Tg a T_g+30ºC.

La invención se explicará en más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo

Ejemplo 1 (síntesis de monómeros):

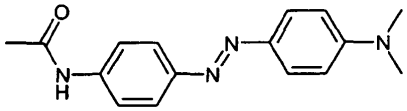
1.1

Se dispusieron 47,6 g de 4-amino-acetanilida a 80ºC en 200 ml de agua. A esta mezcla se le añadieron 20 ml de ácido clorhídrico al 37% y se agitó hasta la disolución completa. Esta disolución se enfrió hasta 0ºC. Los 230 ml restantes de ácido clorhídrico al 37% se añadieron entonces lentamente. Manteniendo una temperatura de 0 - 5ºC se añadieron gota a gota 80,5 g de disolución de nitrito de sodio (30% en agua) en el intervalo de 45 min. Se agitó posteriormente durante 2 h a 0 - 5ºC.

Se dispusieron 38,4 g de N,N-dimetilanilina en una mezcla de 500 ml de metanol y 250 ml de agua y se enfriaron hasta 10 - 15ºC.

A esta disolución se añadió gota a gota lentamente una disolución de sal de diazonio. Con disolución de NaOH al 10% se mantuvo un valor de pH de 4 - 6. La mezcla de reacción se agitó posteriormente durante 30 min. Se separó el precipitado por filtración, se lavó con agua en el filtro y se secó a vacío. La purificación se realizó llevando a ebullición dos veces en tolueno.

El rendimiento del producto

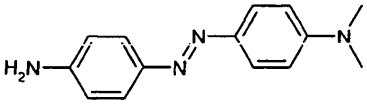


(B1.1)

ascendió a 65 g.

1.2

Se disolvieron 50 g de KOH en 450 g de etanol. A esta disolución se le añadieron 25 g de la sustancia B1.1 y se agitaron durante 3 h con reflujo. Esta disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y se añadió en 1000 ml de agua. El valor de pH de la suspensión se ajustó lentamente con ácido clorhídrico al 10% a 10. Se separó el precipitado por filtración, se lavó en el filtro con agua y se secó. La purificación se realizó extrayendo mediante agitación fuertemente dos veces en tolueno a temperatura ambiente. El rendimiento del producto



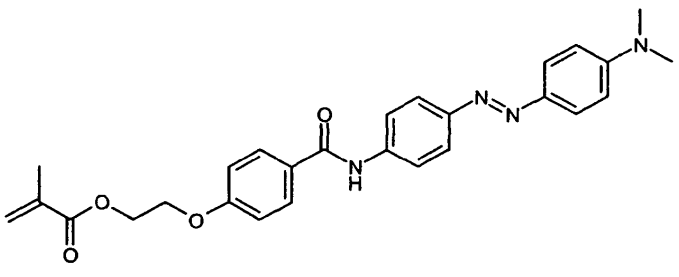
(B1.2)

ascendió a 17 g.

Análisis elemental:	$C_{14}H_{16}N_4$ (240,31)
cal.:	C69,97; H6,71; N23,31.
hall.:	C70,00; H6,70 N23,10.

1.3

A una disolución de 120 g de cloruro de ácido 4-(2-metacriloiloxi-etoxi)-benzoico en 650 ml de dioxano se le añadieron 107 g de la sustancia B1.2 en 500 ml de dioxano, se agitaron durante 2 h a 60ºC y se enfriaron. El producto se precipita entonces vertiendo la disolución en 4 l de agua. Se separó el precipitado por filtración, se secó y se purificó mediante doble recristalización en dioxano. El rendimiento del producto



(B1.3)

ascendió a 124 g.

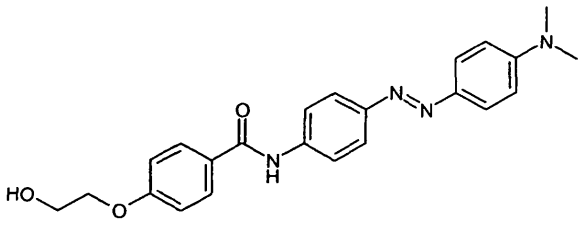
Análisis elemental: $C_{27}H_{28}N_4O_4$ (472,55)

cal.: C68,63; H5,97; N11,86.

hall.: C68,10; H6,00 N11,40

1.4

Se disolvieron 100 g de B1.3 en una mezcla de disolventes de 200 ml de dioxano, 100 ml de metanol, 300 ml de N-metilpirrolidinona (NMP) y 16 ml de agua. Se añadieron 54 g de una disolución al 30% de metilato de sodio en metanol y a continuación 16 g de agua. La mezcla de reacción se agitó durante 3 h a temperatura ambiente y después se vertió en 3000 ml de agua. El precipitado se recogió del filtro y se secó. El rendimiento del producto



(B1.4)

ascendió a 100 g.

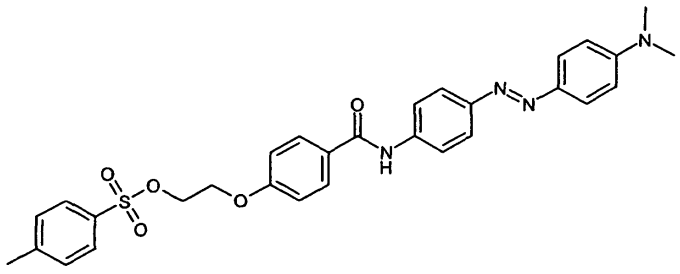
Análisis elemental: $C_{23}H_{24}N_4O_3$ (404,47)

cal.: C68,30; H5,98; N13,85.

hall.: C67,50; H5,90; N13,60.

1.5

Se disolvieron 72 g de B1.4 en una mezcla de 660 g de piridina y 150 ml de N-metil-pirrolidinona (NMP) a 60ºC. La disolución se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadieron 68 g de cloruro de ácido p-toluensulfónico en porciones. Se dejó agitar la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla de reacción se llevó a agua. Se separó el precipitado por filtración, se lavó con agua y metanol en el filtro y se secó a vacío a 50ºC. La purificación se realizó mediante filtración absorbente a través de 10 cm de una capa de gel sílice en ciclopentanona. El filtrado se concentró en rotavapor. Los cristales se secaron a vacío a 50ºC. El rendimiento del producto

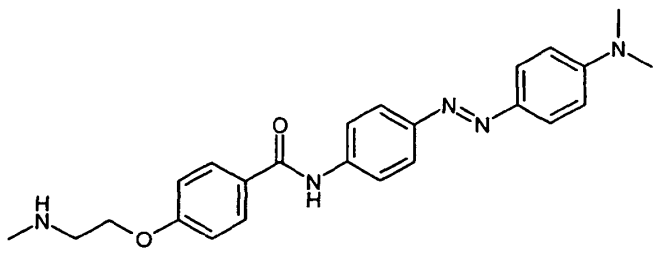


(B1.5)

ascendió a 30 g.

1.6

Se disolvieron 5,4 g de B1.5 en 20 g de N-metil-pirrolidinona (NMP). Se añadieron 5 g de Na_2CO_3 (libre de agua) y 9,1 g de disolución de metilamina al 33% en etanol. Se dejó agitar la mezcla de reacción a 70ºC durante 3 h. La mezcla de reacción se llevó a agua. Se separó el precipitado por filtración y se secó a vacío. La purificación se realizó mediante cromatografía en gel de sílice en dioxano/etanol (2:1). El rendimiento del producto



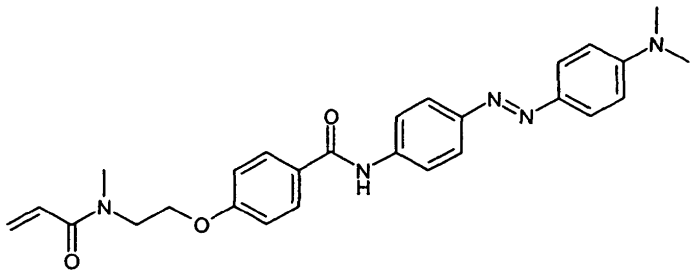
(B1.6)

ascendió a 2 g.

Análisis elemental:	$C_{24}H_{27}N_5O_2$ (417,52)
cal.:	C69,04; H6,52; N16,77.
hall.:	C68,60; H6,50 N16,30.

1.7

Se reunieron las disoluciones de 36,6 g de B1.6 en 250 ml de N-metil-pirrolidinona (NMP) y 15,9 g de cloruro de ácido acrílico en 36 ml de NMP, se calentaron hasta 70ºC y se agitaron durante 1 h. La mezcla de reacción se añadió a la disolución de 92 g de carbonato de sodio en 3700 ml de agua y se agitó durante 30 min. Se separó el precipitado por filtración y se secó. La purificación se realizó mediante cromatografía en gel de sílice en ciclopentanona. El rendimiento del producto



(B1.7)

ascendió a 9 g.

Punto de fusión = 222ºC

Análisis elemental:	$C_{27}H_{29}N_5O_3$ (471,56)
cal.:	C68,77; H6,20; N14,85.
hall.:	C68,20; H6,20 N14,00.

1.8

a) <u>Diazotación</u>

Se dispusieron 400 ml de agua y 70,5 g de 4-fluoroanilina a 60ºC. A esta suspensión se le añadieron 40 ml de ácido clorhídrico al 37% y se agitó hasta la disolución completa. Esta disolución se enfrió hasta 0ºC y se añadieron lentamente 460 ml de ácido clorhídrico al 37%. Se depositó clorhidrato de 4-fluoroanilina en forma de una pasta. Manteniendo una temperatura de 0 - 5ºC se añadieron gota a gota 161 g de disolución de nitrito de sodio (30% en agua) en el intervalo de 45 min. Se agitó posteriormente durante 2 h a 0 - 5ºC. Se produjo una disolución transparente.

b) <u>Preparación del componente de acoplamiento</u>

Se dispusieron 178 ml de disolución de hidrogenosulfito de sodio (37%) y 70 ml de disolución de formaldehído (37%) a 60ºC. A esta temperatura se añadieron 59,6 g de anilina y se agitaron posteriormente durante 2 h. La mezcla de reacción se transfirió ahora a un aparato agitador. A la mezcla de reacción se le añadieron 2000 ml de agua y se agitó posteriormente otra vez durante 30 min. a 60ºC. Se produjo una disolución incolora transparente. Se enfrió con enfriamiento exterior hasta 10 - 15ºC.

c) <u>Acoplamiento</u>

Se transfirió la disolución de sal de diazonio anterior a un embudo dosificador. Manteniendo una temperatura de 10 - 20ºC se añadió lentamente la disolución de sal de diazonio en la disolución del componente de acoplamiento anterior. Durante la adición de la disolución de sal de diazonio se añadieron gota a gota aproximadamente 2500 ml de disolución de hidróxido de sodio (10%) para mantener el valor de pH entre 5 y 6. La mezcla de reacción se agitó posteriormente durante 30 min. Se separó el precipitado por filtración y aún húmedo se preparó para separar el grupo protector.

d) <u>Separación del grupo protector</u>

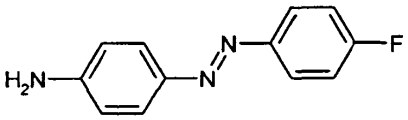
El producto aún húmedo de e) se añadió a 2000 ml de disolución de hidróxido de sodio (20%) y se agitó durante la noche a 40ºC. Con enfriamiento con baño de hielo se añadieron lentamente aproximadamente 2,0 - 2,5 l de ácido

clorhídrico para alcanzar un valor de pH de 10 - 10,3.

Se agitó posteriormente de manera breve (aproximadamente 30 min.). Se separó el precipitado por filtración con succión a través de un embudo Büchner, se lavó posteriormente con agua y se secó el residuo en la estufa a vacío a 50ºC hasta sequedad completa.

e) <u>Purificación del producto</u>

El producto bruto de d) se llevó a ebullición en una mezcla de tolueno y acetato de etilo (4:1). Se separó la disolución por filtración de materia no disuelta y se enfrió y se proporcionó a través de una columna con gel de sílice. Se eliminó el disolvente de las fracciones relevantes en rotavapor. Se secó la sustancia a vacío. El rendimiento del producto

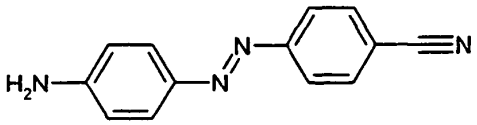


(B1.8)

ascendió a 23 g.

1.9

De manera análoga a 1.8 se realizó una síntesis con 75 g de 4-cianoanilina como componente de diazotación. El producto bruto se llevó a ebullición en 750 ml de dioxano. Se separó la disolución por filtración de materia no disuelta y se enfrió y se vertió a través de una columna de 10 -15 cm de altura con Al_2O_3. Se eliminó el disolvente de la disolución que se filtra en un rotavapor. Se secó la sustancia a vacío. El rendimiento del producto



(B1.9)

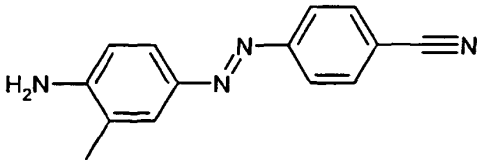
ascendió a 97 g.

Punto de fusión = 194ºC

Análisis elemental	$C_{13}H_{10}N_4$ (222,25)
cal.:	C 70,26; H 4,54; N 25,21.
hall.:	C 70,30; H 4,40; N 24,40.

1.10

De manera análoga a 1.8 se realizó una síntesis en la que se usaron 75 g de 4-cianoanilina como componente de diazotación y 68 g de o-toluidina para el componente de acoplamiento. El rendimiento del producto

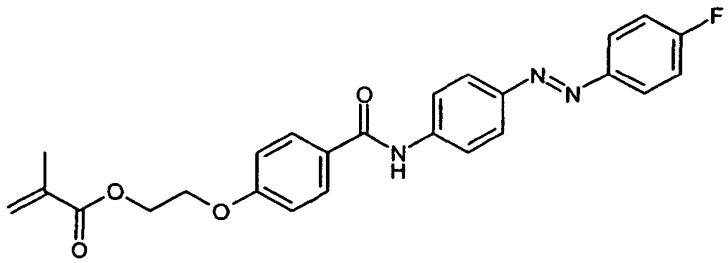


(B1.10)

ascendió a 110 g.

1.11

A partir de 9,0 g de B 1.8 se realizó de manera análoga al ejemplo 1.3 la síntesis del producto



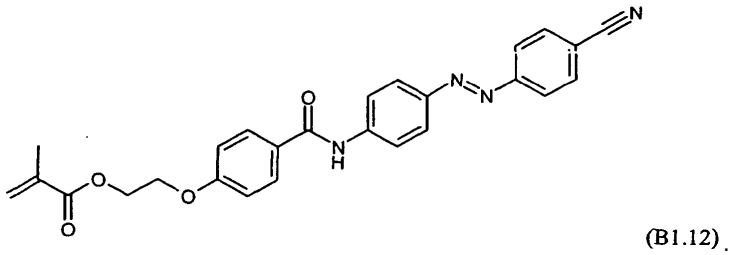
(B1.11)

La purificación se realizó mediante filtración absorbente a través de una capa de 10 cm de Al_2O_3 en dioxano y una cristalización posterior en dioxano. El rendimiento ascendió a 7,9 g.

Análisis elemental	$C_{25}H_{22}FN_3O_4$ (447,47)
cal.:	C 67,11; H 4,96; F 4,25; N 9,39.
hall.:	C 67,00; H 4,90; F 4,40; N 9,50.

1.12

A partir de 64 g de B 1.8 se realizó de manera análoga al ejemplo 1.3 la síntesis del producto



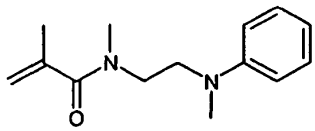
(B1.12)

La purificación se realizó mediante filtración absorbente a través de una capa de 10 cm de Al_2O_3 en dioxano y una cristalización posterior en dioxano. El rendimiento ascendió a 97 g.

La sustancia mostró las siguientes transiciones de fases: punto de fusión = 174ºC; fase cristalina líquida hasta 204ºC.

1.13

A una disolución de 10 g de N-metil-N-(2-metilamino-etil)-anilina en 30 ml de dioxano se le añadieron 11 g de cloruro de ácido acrílico en 100 ml de dioxano, se agitaron durante 24 h a 90ºC y se enfriaron. Se eliminó el disolvente de la mezcla de reacción en un rotavapor. La purificación se realizó mediante cromatografía en gel de sílice en tolueno/acetato de etilo (1:2). El rendimiento del producto



(B1.13)

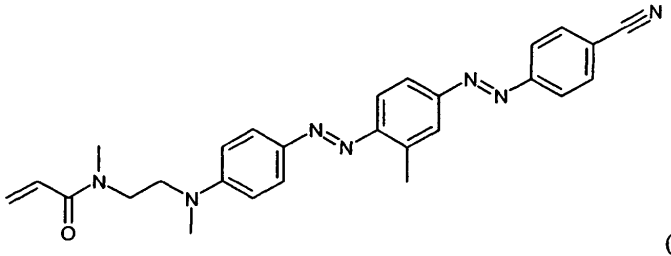
ascendió a 5,5 g.

1.14

Se disolvieron 5,4 g de B1.10 en 40 ml de ácido acético glacial y 15 ml de ácido clorhídrico (37%) con calentamiento y se enfriaron hasta 0ºC. Manteniendo una temperatura de 0 - 5ºC se añadieron gota a gota 9 g de disolución de nitrito de sodio (30% en agua). Se agitó posteriormente durante 1 h a 0 - 5ºC.

Se dispusieron 5,1 g de B1.13 en 170 ml de isopropanol. La disolución de sal de diazonio se transfirió a un embudo dosificador. Manteniendo una temperatura de 10ºC y adicionando simultáneamente hasta aproximadamente 30 ml de disolución de acetato de sodio al 20% en agua se añadió ahora lentamente la disolución de sal de diazonio. Se agitó posteriormente durante 1 h. La mezcla de reacción se vertió en 1 l de agua. El producto se suspendió en cloruro de metileno. Se separó la disolución de la fase acuosa y se secó con sulfato de magnesio. Se eliminó el disolvente de la disolución en rotavapor. La purificación se realizó mediante cromatografía en gel de sílice en tolueno/acetato de etilo (1:2).

El rendimiento del producto



(B1.14)

ascendió a 1 g.

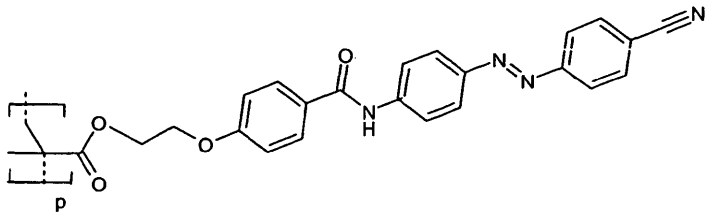
Punto de fusión = 118ºC

Análisis elemental:	$C_{27}H_{27}N_7O$ (465,56)
cal.:	C69,66; H5,85; N21,06.
hall.:	C68,00; H5,90 N19,90.

Ejemplos 2 (síntesis de polímeros):

2.1

Se disolvieron 15,0 g de monómero B1.12 en 140 ml de N,N-dimetilformamida (DMF) a 70ºC. Después de que el monómero se disolviera, se enjuagó el aparato aún durante una media hora con argón, entonces se añadieron 0,75 g de dinitrilo del ácido 2,2'-azoisobutírico en 5,0 ml de DMF y se dejó agitar esta disolución durante dos días en flujo de argón. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de filtro de pliegues. Se eliminó completamente la DMF de la disolución en rotavapor. El residuo se llevó a ebullición en 100 ml de metanol durante una media hora con reflujo. La disolución de metanol se decantó del precipitado. Este proceso se repitió aún dos veces. El producto acabado

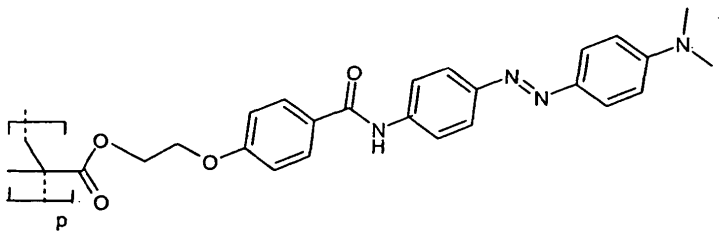


(B2.1)

se secó a vacío. Rendimiento: 13,4 g.

2.2

A partir de 15 g de monómero B1.3 se realizó de manera análoga al ejemplo 2.1 la síntesis del polímero

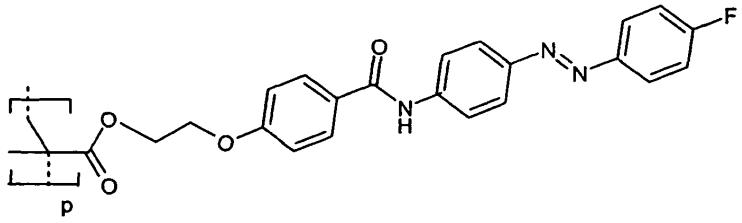


(B2.2)

El rendimiento ascendió a 14,3 g.

2.3

A partir de 5 g de monómero B1.10 se realizó de manera análoga al ejemplo 2.1 la síntesis del polímero

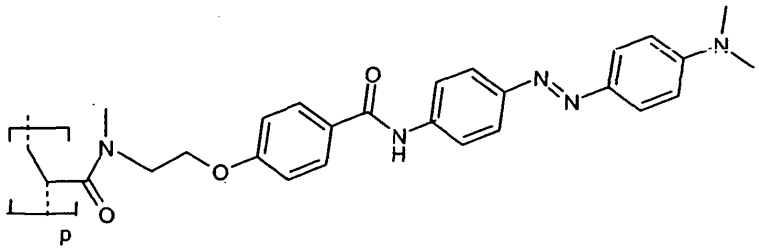


(B2.3)

El rendimiento ascendió a 4,7 g.

2.4

A partir de 1,3 g de monómero B1.7 se realizó de manera análoga al ejemplo 2.1 la síntesis del polímero

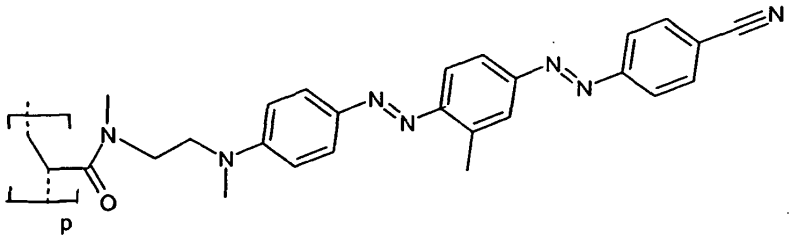


(B2.4)

La purificación del polímero se realizó llevando a ebullición tres veces en tolueno. El rendimiento ascendió a 1,0 g.

2.5

A partir de 0,6 g de monómero B1.14 se realizó de manera análoga al ejemplo 2.4 la síntesis del polímero

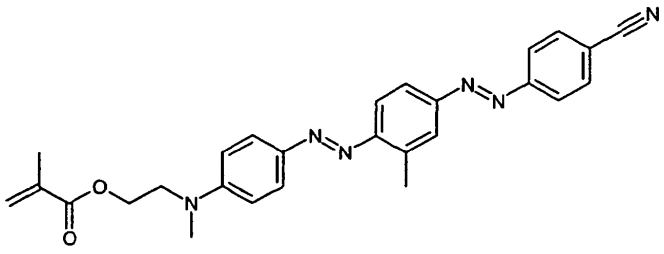


(B2.5)

El rendimiento ascendió a 0,3 g.

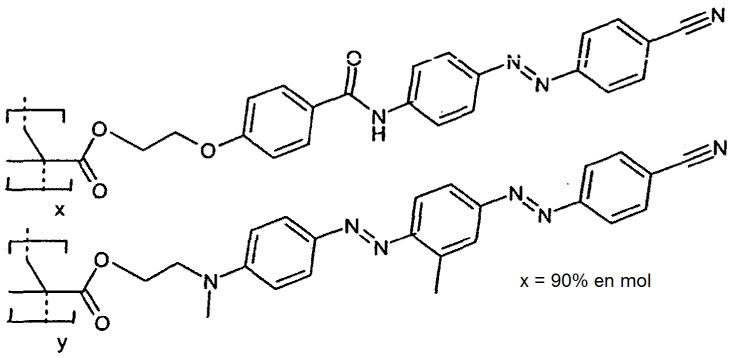
2.6

A partir de una mezcla de 5 g de monómero B 1.12 y 0,57 g de monómero B.2.6a



(B2.6a)

se preparó de manera análoga al ejemplo 2.1 el copolímero

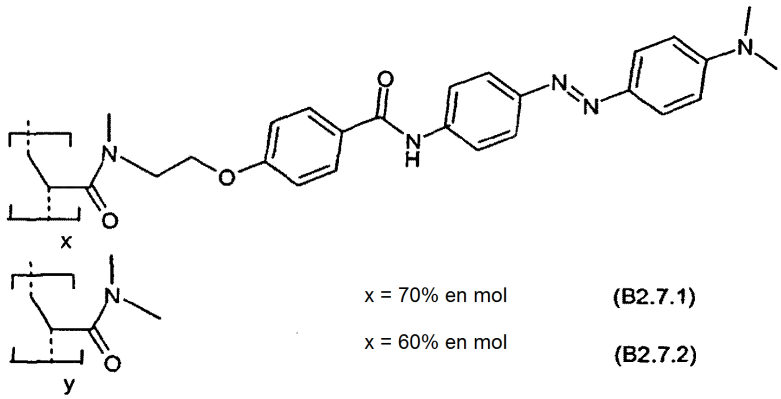


(B2.6)

El rendimiento ascendió a 4,7 g.

2.7

A partir de la mezcla de 5 g de monómero B1.3 y 0,45 g ó 0,7 g de N,N-dimetilacrilamida se prepararon de manera análoga al ejemplo 2.4 los copolímeros



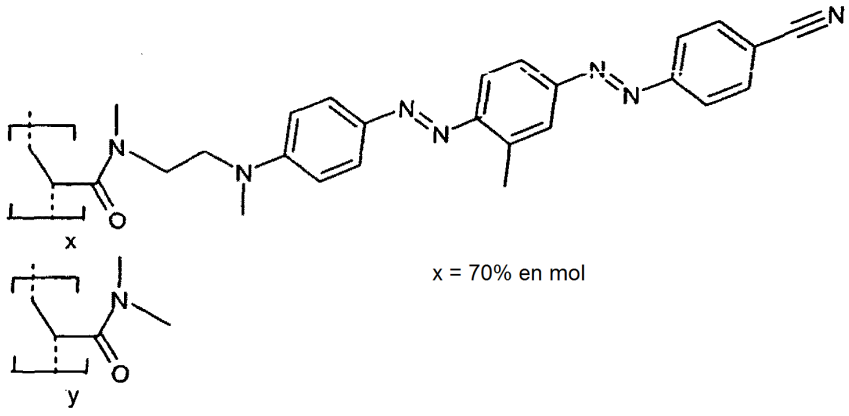
x = 70% en mol (B2.7.1)

x = 60% en mol (B2.7.2)

El rendimiento ascendió a 4,9 g o 4,8 g.

2.8

A partir de la mezcla de 1,5 g de monómero B 1.14 y 0,137 g de N,N-dimetilacrilamida se preparó de manera análoga al ejemplo 2.4 el copolímero



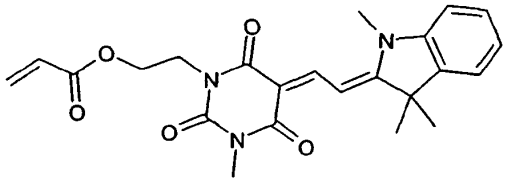
x = 70% en mol

(B2.8)

El rendimiento ascendió a 1,12 g.

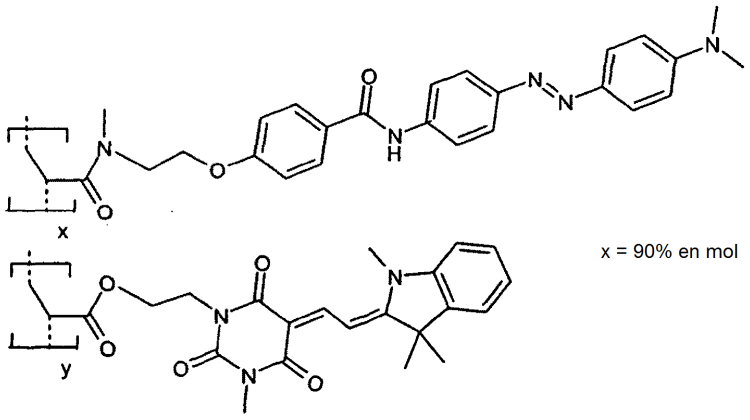
2.9

A partir de una mezcla de 1 g de monómero B1.7 y 0,1 g de monómero B.2.9a



(B2.9a)

se preparó de manera análoga al ejemplo 2.4 el copolímero

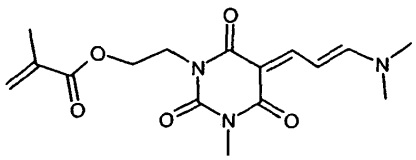


(B2.9)

El rendimiento ascendió a 0,85 g.

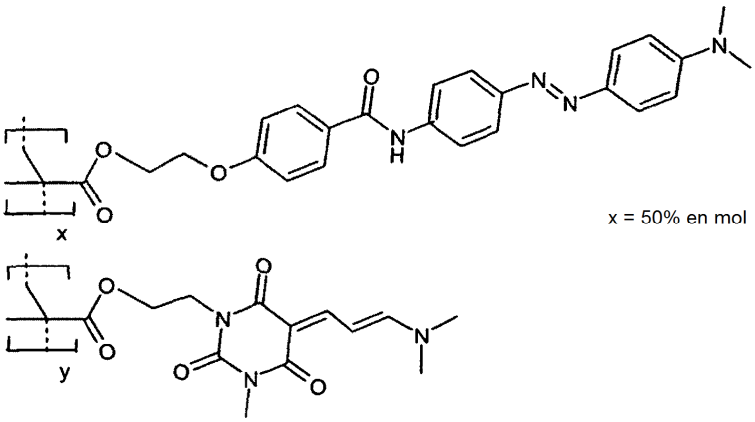
2.10

A partir de una mezcla de 2 g de monómero B1.3 y 1,42 g de monómero B.2.10a



(B2.10a)

se preparó de manera análoga al ejemplo 2.4 el copolímero



(B2.10)

El rendimiento ascendió a 3,0 g.

Ejemplo 3: (Preparación de las disoluciones de polímero):

3.1

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.1 en 100 ml de ciclopentanona a 70ºC. Se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de teflón de 0,45 µm y a continuación a través de un filtro de

teflón de 0,2 μm. La disolución permaneció estable a temperatura ambiente y se usó para la aplicación del polímero B2.1 sobre distintas superficies, tales como por ejemplo sobre superficies poliméricas y sobre superficies poliméricas metalizadas.

3.2

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.2 en 100 ml de ciclopentanona.

3.3

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.3 en 100 ml de ciclopentanona.

3.4

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.4 en 100 ml de ciclopentanona.

3.5

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.5 en 100 ml de ciclopentanona.

3.6

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.6 en 100 ml de ciclopentanona.

3.7

De manera análoga al ejemplo 3.1 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.9 en 100 ml de ciclopentanona.

3.8

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.1 en 100 ml de una mezcla de ciclopentanona al 35% en peso y 2-metoxietanol al 65% a 70ºC. La disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de teflón de 0,45 μm y a continuación a través de un filtro de teflón de 0,2 μm. La disolución permaneció estable a temperatura ambiente y se usó para la aplicación del polímero B2.1 sobre distintas superficies, tal como por ejemplo sobre superficies poliméricas y sobre superficies poliméricas metalizadas.

3.9

De manera análoga al ejemplo 3.8 se preparó la disolución de 15,0 g de polímero B2.6 en 100 ml de mezcla de ciclopentanona al 35% en peso y 2-metoxietanol al 65% en peso.

3.10

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.4 en 100 ml de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP) a 100ºC. La disolución permaneció estable hasta 80ºC, con enfriamiento adicional precipitó el polímero. El polímero análogo a base de polimetacrilato (B2.2) no se disolvió en TFP.

3.11

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.4 en 100 ml de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP) a 100ºC. La disolución permaneció estable hasta 90ºC, con enfriamiento adicional precipitó el polímero. El polímero análogo a base de polimetacrilato no se disolvió en TFP.

3.12

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.7.1 en 100 ml de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP) a 70ºC. La disolución se enfrió hasta 40ºC, se filtró a través de un filtro de teflón de 0,45 μm y a continuación a través de un filtro de teflón de 0,2 μm. La disolución permaneció estable a temperatura ambiente varias horas y se usó para la aplicación del polímero B 2.7.1 sobre distintas superficies, tal como por ejemplo sobre superficies poliméricas y sobre superficies poliméricas metalizadas. En caso de reposo más largo se formó a temperatura ambiente un gel que pudo disolverse de nuevo con calentamiento.

3.13

Se disolvieron 15,0 g de polímero B2.7.2 en 100 ml de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP) a 70ºC. La disolución se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de teflón de 0,45 μm y a continuación a través de un filtro de teflón de 0,2 μm. La disolución permaneció estable a temperatura ambiente y se usó para la aplicación del polímero B 2.7.2 sobre distintas superficies, tal como por ejemplo sobre superficies poliméricas y sobre superficies poliméricas metalizadas.

3.14

De manera análoga al ejemplo 3.13 se preparó una disolución de 15,0 g de polímero B2.10 en 100 ml de 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP).

Ejemplo 4: (Revestimientos de superficies de vidrio y plástico con polímeros fotodireccionables)

4.1 Revestimiento de sustratos de vidrio

El revestimiento de sustratos de vidrio de 1 mm de espesor se realizó con ayuda de la técnica de proyección por rotación ("*spin coating*"). Se usó un revestidor por rotación "Karl Süss CT 60". Un soporte de vidrio cuadrado (26 × 26 mm) se fijó sobre la plataforma giratoria del aparato, se cubrió con la disolución 3.1 y se hizo girar durante un tiempo determinado. Dependiendo del programa de giro del aparato (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se obtuvieron revestimientos transparentes, amorfos de calidad óptica de 0,2 μm a 2,0 μm de espesor. Mediante el almacenamiento del soporte de vidrio revestido durante 24 h a temperatura ambiente en la cabina a vacío se eliminaron restos del disolvente de los revestimientos.

4.2 Revestimiento directo de láminas de policarbonato

El revestimiento directo de láminas de policarbonato (láminas de PC por ejemplo Makrofol® de Bayer MaterialScience) es posible ahora a partir de disolventes determinados. Los disolventes no deben corroer el policarbonato (PC) y de ese modo dañar la superficie de la lámina. Se usó como disolvente 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP). Para el revestimiento directo del policarbonato se tienen en cuenta sólo polímeros fotodireccionables que son solubles en TFP.

Para el revestimiento se usaron piezas de lámina troqueladas (por ejemplo longitud de 85,725 mm; anchura de 53,975 mm). El espesor de la lámina de PC variaba de 75 μm a 750 μm. Una pieza de lámina se fijó sobre la plataforma giratoria del aparato mencionado anteriormente, se cubrió con la disolución 3.13 y se hizo girar durante un tiempo determinado. Dependiendo del programa de giro del aparato (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se obtuvieron revestimientos transparentes, amorfos de calidad óptica de 0,2 μm a 2,0 μm de espesor. Mediante el almacenamiento de las piezas de lámina de PC revestidas durante 24 h a temperatura ambiente en la cabina a vacío se eliminaron restos del disolvente de los revestimientos.

De manera análoga se revistieron piezas de lámina cuadradas de 10 × 10 cm de tamaño, a partir de las cuales se troquelaron a continuación piezas en tamaño de tarjetas bancarias y en otros formatos (por ejemplo tiras: longitud de 85,725 mm; anchura de 5,54 mm) y se usaron más tarde para la producción de tarjetas.

4.3 Revestimiento de láminas de policarbonato metalizadas

4.3.1 Metalización de láminas de PC

Como capa de reflexión se usó plata que se aplicó por medio de pulverización catódica con magnetrón. La presión de Ar durante el revestimiento ascendió a 5×10^{-4} kPa. Se pulverizó catódicamente con una densidad de potencia de 1,3 W/cm^2. El espesor de capa se midió con un perfilómetro mecánico Alphastep 500 (empresa Tencor). El espesor se ajustó entre 100 nm y 400 nm.

4.3.2 Aplicación de polímeros fotodireccionables directamente sobre un revestimiento de metal con un espesor inferior a 300 nm

Los revestimientos metálicos de láminas de policarbonato, cuyo espesor se encuentra entre 50 nm y 300 nm, ofrecen concretamente propiedades reflectoras que son suficientes para el almacenamiento óptico u holográfico, sin embargo no presentan funciones de barrera suficientes frente a disolventes agresivos. La ciclopentanona, por ejemplo, ataca al policarbonato a través de los numerosos microdefectos de estos revestimientos metálicos, lo que conduce a una fuerte reducción de la calidad óptica de la capa de memoria. En este caso se usan sólo disoluciones en 2,2,3,3-tetrafluoropropanol (TFP). El revestimiento se realizó de manera análoga al ejemplo B 4.1 sobre la superficie metalizada de la lámina de PC.

4.3.3 Aplicación de polímeros fotodireccionables sobre un revestimiento metálico con un espesor inferior a 300 nm, aplicándose previamente una capa de barrera polimérica delgada sobre la capa metálica

Para poder aplicar polímeros fotodireccionables a base de polimetacrilato que no se disuelven en TFP sino sólo en ciclopentanona o en mezclas que contienen ciclopentanona sobre láminas de policarbonato metalizadas delgadas,

debe cubrirse la metalización previamente con una denominada capa de barrera polimérica delgada que es resistente frente a tales disolventes. Esta capa de barrera debe ser ópticamente clara, transparente y sin birrefringencia para no influir en procesos ópticos de memoria y lectura. Los poliestirenos hidrogenados y copolímeros de polisopreno-poliestireno hidrogenados (documento US 6 492 468) presentan estas propiedades.

La capa de barrera se preparó de la siguiente manera: se disolvió 1 g de copolímero de tres bloques hidrogenado con una proporción total de unidades de vinilciclohexano del 90% en mol (documento US 6 492 468) en 9 g de n-heptano. La disolución se filtró a través de un filtro de teflón de 0,45 μm y a continuación a través de un filtro de teflón de 0,2 μm. La disolución se llevó por medio del procedimiento de revestimiento por rotación (véase el ejemplo 4.2) sobre la lámina de PC metalizada. Dependiendo del programa de giro del aparato (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se produjeron a este respecto revestimientos incoloros, transparentes, amorfos de calidad óptica de 0,05 μm a 0,2 μm de espesor. Mediante el almacenamiento de las láminas de PC así revestidas durante 24 h a temperatura ambiente en la cabina a vacío se eliminaron restos del disolvente de los revestimientos. El revestimiento posterior con polímeros fotodireccionables se realizó a partir de las disoluciones B 3.8 y B 3.9 de manera análoga al ejemplo 4.2. Dependiendo del programa de giro del aparato (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se obtuvieron revestimientos transparentes, amorfos de calidad óptica de 0,2 μm a 2,0 μm de espesor.

4.3.4 Aplicación de polímeros fotodireccionables sobre un revestimiento metálico con un espesor superior a 300 nm

El revestimiento de láminas de PC metalizadas, en las que la capa metálica es más gruesa de 300 nm, con polímeros fotodireccionables a partir de disolventes agresivos, tal como ciclopentanona, es directamente posible.

Los polímeros fotodireccionables se aplicaron de manera análoga al ejemplo B 4.1 de manera análoga a partir de las disoluciones B 3.1 a B3.7 directamente sobre las láminas de PC metalizadas. Dependiendo del programa de giro del aparato (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se obtuvieron revestimientos transparentes, amorfos de calidad óptica de 0,2 μm a 2,0 μm de espesor.

4.4 Revestimiento de láminas de coextrusión de policarbonato/polisulfona (PC/PSU)

4.4.1 Metalización de la lámina de PC/PSU en el lado de PSU

La metalización se realizó según el ejemplo 4.3.1.

4.4.2 Aplicación de polímeros fotodireccionables en el lado de polisulfona de las láminas de coextrusión de PC/PSU así como sobre láminas de coextrusión metalizadas

El lado de polisulfona de la lámina o el lado de polisulfona metalizada de la lámina se revistió de manera análoga al ejemplo B 4.2 con polímeros fotodireccionables a partir de las disoluciones B 3.1 a B 3.7 por medio de revestimiento por rotación.

El revestimiento con polímeros fotodireccionables se realizó también con la disoluciones según los ejemplos 3.12 a 3.14.

4.5 Revestimiento de láminas de policarbonato metalizadas mediante rasquetado

Una lámina de policarbonato de 750 μm de espesor metalizada con una capa de plata se revistió con polímero B 2.7.2. Una capa de 50 μm de espesor de la disolución B3.13 con la concentración de 150 g de polímero en 1000 ml de disolvente se aplicó de manera uniforme mediante rasquetado sobre la lámina metalizada. Tras secar a vacío se obtuvo un revestimiento de 4,07 μm de espesor. En caso de una dilución de la disolución hasta 70 g por 1000 ml se obtuvo un revestimiento de 1,65 μm de espesor. Otras diluciones obtuvieron los siguientes espesores de capa: 60 g por 1000 ml : 1,50 μm; 50 g por 1000 ml :1,08 μm; 30 g por 1000 ml : 0,53 μm de espesor de capa.

Ejemplo 5: (Fabricación de un soporte de datos / de una tarjeta)

Las láminas de plástico revestidas con polímeros fotodireccionables según el ejemplo 4 se revistieron en el lado del PAP y eventualmente de manera adicional en el lado de la lámina de plástico o se cubrieron con láminas. Estos revestimientos/láminas mejoran la capacidad de carga mecánica, protegen la capa de información frente a influencias mecánicas y otras (calor, luz, humedad). Las capas pueden aplicarse mediante revestimiento a vacío, lacado o laminado.

5.1 Cubrición de la capa de polímero fotodireccionable con óxido de silicio

Se aplicó un revestimiento de óxido de silicio como capa protectora exterior. Como capa protectora transparente se separaron partículas de SiO_2 con un diámetro de aproximadamente 200 nm por medio de un evaporador de haz de electrones en la capa de PAP de la lámina del ejemplo 4.2. La potencia del haz de electrones ascendió a este respecto a 1,5 kW y el procedimiento se realizó a alto vacío a una presión de 5×10^{-8} kPa.

5.2 Aplicación de una laca que se endurece mediante UV

Sobre el revestimiento de óxido de silicio del ejemplo 5.1 se aplicó adicionalmente una capa de una laca que se endurece mediante UV. La capa de laca se aplicó en forma de un adhesivo de DVD "DAICURE CLEAR SD-645" de la empresa DIC Europe GmbH mediante revestimiento por rotación de manera análoga al ejemplo 4.2 y se endureció mediante exposición a la luz UV (90 W; 312 nm). Mediante la adaptación correspondiente del programa de giro del revestidor por rotación (aceleración, número de revoluciones y tiempo de giro) se obtuvieron revestimientos transparentes, amorfos de 50 μm de espesor de calidad óptica. Los revestimientos pudieron ajustarse dependiendo del programa de giro del revestidor por rotación de 1 μm a 100 μm de espesor.

5.3 Laminado (protección de la capa de PAP por medio de la lámina de policarbonato)

En una prensa en caliente hidráulica de la empresa Bürkle tipo LA 62 se laminaron las láminas de coextrusión revestidas con PAP, preparadas según el ejemplo 4.4 (láminas de PC/PSU) con una lámina de policarbonato estructurada o lisa, cubriéndose la capa de PAP por la lámina de policarbonato. La laminación se realizó entre dos placas de acero inoxidable pulidas (chapa reflectora) y una capa de compensación de presión (acolchado prensado). Los parámetros de laminación (temperatura, tiempo, presión) se ajustaron de modo que el revestimiento de PAP no presentase ningún daño visible y la pieza en bruto de tarjeta no presentase ningún fallo en plano.

Estructura de tarjeta: capa protectora:

Lámina de policarbonato de 50 μm

Inserto: PC/PSU/A1/PAP *de aproximadamente 250 μm

Lámina de policarbonato coloreada de blanco de aproximadamente 500 μm

(* tamaño del inserto comparable al de una cinta magnética en una tarjeta

Piezas en bruto de tarjeta para el revestimiento

En una prensa en caliente hidráulica (fabricante empresa Bürkle) se colocaron los patrones PC/PSU/A1 en la estructura de uso individual (una capa por proceso de laminación) con el lado metalizado hacia la chapa reflectora. La laminación se realizó entre dos placas de acero inoxidable pulidas y einer una capa de compensación de presión (acolchado prensado). Los parámetros de laminación (temperatura, tiempo, presión) se ajustaron de modo que el revestimiento de aluminio no presentase ningún daño visible y la pieza en bruto de tarjeta no presentase ningún fallo en plano.

Estructura de tarjeta: capa protectora: lámina de coextrusión de policarbonato/polisulfona metalizada PC/PSU/A1 lámina de policarbonato blanca y transparente de aproximadamente 500 μm

Ejemplo 6: Medición de las propiedades holográficas

El transcurso temporal de la eficacia de difracción durante la exposición a la luz holográfica se determinó en caso de un polímero fotodireccionable (PAP) de la estructura (B2.2) para distintos estados de polarización. Las denominadas curvas de crecimiento holográficas se evaluaron con respecto a las eficacias de difracción alcanzadas y se determinó el estado de polarización con el que puede conseguirse la eficacia de difracción mayor.

La figura 1 muestra la estructura de medición holográfica.

El revestimiento de la lámina de soporte con un polímero fotodireccionable (B2.2) se realizó según el ejemplo 4. El espesor de la capa de PAP se encontraba en aproximadamente 1,6 μm.

Las láminas de soporte de PC/PSU se dotaron en lugar de la capa metálica de una capa de barrera de poliestireno hidrogenado según el ejemplo 4.3.3, para poder seleccionar el soporte de datos en transmisión.

Las láminas de soporte así revestidas se cubrieron en el lado del PAP y adicionalmente en el lado de la lámina de plástico con láminas según el ejemplo 5.

Estructura de tarjeta:

Capa protectora: lámina de policarbonato de 50 μm

Inserto: PC/PSU/ poliestireno hidrogenado/PAP de aproximadamente 250 μm

Lámina de policarbonato de aproximadamente 500 μm

Las muestras se iluminaron con un láser de Neodym-Yag de frecuencia duplicada a una longitud de onda de λ=532 nm. Según esto se generaron dos ondas planas que se superpusieron sobre la muestra con un ángulo de 40º. El haz

láser se ensanchó para ello en un diámetro de aproximadamente 30 mm y colimó.

Se usó un diafragma metálico con 6 mm de diámetro para limitar la superficie iluminada y con ello la entrada de energía en la muestra.

Mediante el uso de plaquitas de retardo λ/2 y λ/4 se ajustaron las distintas polarizaciones de las radiaciones que iluminan.

La eficacia de difracción se midió durante la iluminación con un láser de HeNe a λ=633 nm y se registró.

Se realizaron mediciones para las siguientes polarizaciones: circular (en sentido contrario), paralela lineal, linear con 45º, lineal con 90º. En caso de iluminación circular se sometió a estudio además el comportamiento para distintas densidades de energía.

Para todas las polarizaciones se iluminó una serie de medición con 5 a 10 muestras. La evaluación muestra el valor medio y el valor máximo de todas las muestras. Se indica la eficacia de difracción en % con respecto al tiempo de iluminación en segundos, en caso de una densidad de potencia dada de 100 mW/cm^2.

Polarización	Valores tras 100 s	Valores de saturación
Circular en sentido contrario	16%/20%	52 % / 57% tras 600 s
Paralela lineal	3%	7% / 8 % tras 350 s
Lineal 45º	5% / 7%	22% / 28 % tras 600 s
Lineal 90º	3% / 4%	16% / 20 % tras 700 s

Resultados:

Las rejillas holográficas generadas se comportaban de manera distinta dependiendo de la polarización de la luz. Todas las polarizaciones sometidas a prueba condujeron a difracción holográfica. Se prefiere la polarización circular en sentido contrario, ya que aporta las eficacias de difracción máximas.

Medidos en otras películas holográficas, los PAP muestran eficacias de difracción altas incluso en caso de espesores de capa muy delgados de aproximadamente 1,6 μm.

Los efectos observados pueden usarse en la óptica de polarización.

Ejemplo 7: Determinación de la birrefringencia inducida por la luz de polímeros fotodireccionables

Se prepararon muestras según el ejemplo 6 a base de los PAP B2.1 - B2.10. Las muestras así preparadas se irradiaron por el lado de polímero con luz láser polarizada en incidencia perpendicular (proceso de escritura). Como fuente de luz sirvió un láser verde (empresa Coherent) con una longitud de onda de 532 nm. La intensidad de este láser ascendió a 1000 mW/cm^2. En las moléculas de grupos laterales de los polímeros se indujeron ciclos de isomerización trans-cis-trans, lo que condujo a una estructura de una orientación neta de la molécula fuera de la dirección de polarización del láser. Esta dinámica molecular se demostró macroscópicamente en una birrefringencia que se formó $\Delta n=n_y-n_x$ en el plano de la película de polímero. El índice de refracción en dirección de la polarización de la luz láser (n_x) disminuyó en caso de este procedimiento, mientras que el índice de refracción perpendicular a la dirección de polarización (n_y) aumentó. La dinámica se desarrolló en caso de los parámetros de iluminación dados en el intervalo de minutos.

Experimentalmente se determinó el transcurso temporal de la birrefringencia inducida con una longitud de onda de 633 nm con un láser de helio-neón (intensidad típica: 10 mW/cm^2). Este proceso se llama lectura de la birrefringencia. La luz que incide sobre la capa de polímero de este láser (denominado láser de lectura) ocupaba un ángulo fijo entre 15º y 35º con respecto a la normal de la capa. La luz de lectura y escritura se solapaban en la capa de polímero. La dirección de polarización de la luz de lectura ocupaba en el plano de la película de polímero un ángulo de 45º con respecto a la polarización de la luz de escritura. Se giró al pasar por la capa de polímero, siempre que la capa fuera birrefringente. Este giro iba acompañado de un aumento de la intensidad de la luz de lectura I_s según un analizador que se encontraba detrás de la muestra en la trayectoria de los rayos y dejaba pasar luz de manera perpendicular a la dirección de polarización original. En igual medida tal como aumentaba I_s, disminuyó la intensidad I_p. Se define I_p como la intensidad transmitida según un analizador igualmente colocado que sin embargo seleccionaba la dirección de polarización original del láser de lectura. Experimentalmente se separaron las dos partes de la dirección de polarización paralela y perpendicularmente con respecto a la dirección original a través de un divisor de haz polarizante y se detectaron con ayuda de dos fotodiodos de Si. La birrefringencia Δn se calcula mediante la siguiente relación a partir de las intensidades medidas:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \operatorname{arcsen} \sqrt{\frac{I_s}{I_s + I_p}}$$

en la que d es el espesor de la capa de polímero y λ = 633 nm la longitud de onda del láser de lectura. En esta fórmula se asume aproximadamente que se lee perpendicularmente a la capa de polímero.

Experimentos de escritura/eliminación con el polímero B2.4:

La birrefringencia Δn aumentó de forma monótona durante la primera iluminación. Tras la iluminación de dos minutos de la muestra mediante el láser de escritura se finalizó el primer proceso de escritura. El desplazamiento de fases resultante $\Delta\phi = 2\pi \Delta n\, d / \lambda$ no sobrepasó durante éste y los siguientes procesos de escritura el valor $\Delta\phi = n$. La birrefringencia n de la capa de polímero había alcanzado tras 2 min. casi un valor máximo de $\Delta n = 0{,}213 \pm 0{,}002$.

Δn se eliminó mediante el giro de la dirección de polarización de la luz de escritura en 90º. Este proceso de eliminación se finaliza tan pronto como sea Δn=0. Esto es equivalente a un valor de $I_s=0$ que se detecta a través de un diodo. La eliminación se produjo en este caso de manera claramente más rápida que la escritura.

Otros procesos de escritura/eliminación se incorporaron directamente a este primero según el mismo patrón, registrándose las señales de diodos y calculándose la birrefringencia. La estructura de la birrefringencia en caso del segundo y todos los siguientes procesos de escritura era comparable con respecto a la velocidad y la magnitud con el primero.

Resultados:

El polímero no se decolora, lo que podría observarse en una disminución sucesiva de la birrefringencia.

El polímero supera el valor de birrefringencia inducida por la luz muy especialmente preferente según la invención de 0,15.

Comparación de las propiedades de iluminación de distintos materiales de PAP:

Longitud de onda de la luz λ= 532 nm; densidad de potencia: 1000 mW/cm^2; modo de transición

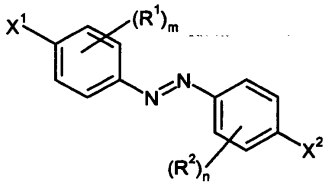
Capa de PAP del ejemplo:	Espesor de película [µm]	Densidad óptica a 532 nm	Birrefringencia máxima alcanzada $\Delta n_{máx}$	Tiempo hasta $\Delta n=0{,}9\Delta n_{máx}$ [s]
2.1	0,58	0,05	0,16	740 s
2.2	0,58	0,21	0,20	45 s
2.3	1,50	0,03	0,18	4200 s
2.4	0,21	0,12	0,21	140 s
2.5	0,20	0,81	0,21	5 s
2.6	0,54	0,36	0,30	540 s
2.7.1	1,60	0,34	0,13	53 s
2.7.2	0,40	0,12	0,12	62 s
2.8	0,47	1,60	0,19	12 s
2.9	0,26	0,09	0,13	85 s
2.10	0,30	0,04	0,07	77 s

Resultado: todos los polímeros sometidos a estudio superaron el valor de birrefringencia preferente según la invención Δn=0,07.

REIVINDICACIONES

1. Lámina de material compuesto que está constituida por la siguiente estructura de capas:

a) capa de memoria de un polímero orgánico fotodireccionable con unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (I)



(I),

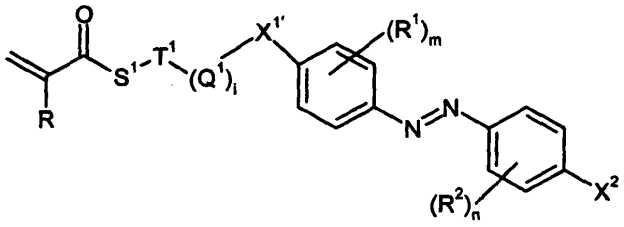
en la que

R^1 y R^2 independientemente entre sí representan hidrógeno o un sustituyente no iónico,
m y n independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2,
X^1 y X^2 significan $X^{1'}$-R^3 o $X^{2'}$-R^4,
en los que
$X^{1'}$ y $X^{2'}$ representan un enlace directo, -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O)-, -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)- o -N=N-,
R^3, R^4, R^5 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20}, arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(C=O)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(SO_2)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(SO_2)- o aril(C_6 a C_{10})-(SO_2)-,
R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20} o arilo C_6 a C_{10} o
$X^{1'}$-R^3 y $X^{2'}$-R^4 representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, CF_3 o CCl_3,

b) eventualmente capa de barrera transparente,
c) al menos una capa de reflexión metálica,
d) eventualmente capa adhesiva,
e) capa de sustrato basada en policarbonato,

en la que, para el caso en que la capa de reflexión metálica no sea más gruesa de 300 nm, está presente al menos una capa de barrera que presenta al menos un material de barrera polimérico seleccionado del grupo polietileno, PET parcialmente cristalino, polisulfona, poliestireno hidrogenado y sus copolímeros con isopreno y butadieno.

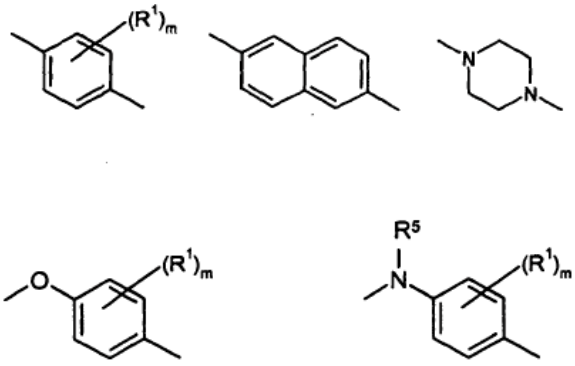
2. Lámina de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero orgánico fotodireccionable en la capa de memoria a) presenta unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II)



(II),

en la que

X^2, R^1, R^2, m, n y $X^{1'}$ tienen el significado indicado en la reivindicación 1,
R representa hidrógeno o metilo y
Q^1 representa -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O)-, -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)-, -(CH_2)$_p$-, p- o m-C_6H_4- o un resto divalente de las siguientes estructuras

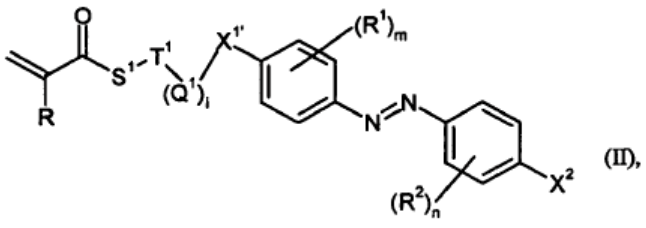


,

i representa un número entero de 0 a 4, pudiendo tener los Q^1 individuales distintos significados para i >1,
T^1 representa $-(CH_2)_p-$, pudiendo estar interrumpida la cadena por -O-, $-NR^9-$, o $-OSiR^{10}{}_2O-$,
S^1 representa un enlace directo, -O-, -S- o $-NR^9-$,
p representa un número entero de 2 a 12, preferentemente de 2 a 8, particularmente de 2 a 4,
R^9 representa hidrógeno, metilo, etilo o propilo,
R^{10} representa metilo o etilo,

y R^5 a R^8 tienen el significado indicado en la reivindicación 1.

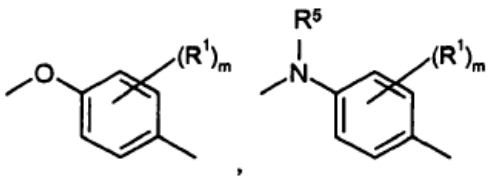
3. Lámina de material compuesto según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero orgánico fotodireccionable en la capa de memoria a) presenta unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II)



(II),

en la que

$X^{1'}$ significa -(CO-O)-, -(CO-NR^5)- o -N=N-,
Q^1 significa



,

,

i significa 1 y
S^1 es $-NR^9-$

y los demás restos tienen el significado indicado en la reivindicación 2.

4. Memoria de datos óptica que garantiza escritura óptica, almacenamiento permanente, lectura óptica, regrabación óptica y protección frente a la eliminación o sobreescritura de información en la capa de memoria, que está constituida por

I) una o varias capas de cubierta transparentes con baja birrefringencia, no dispersantes, amorfas
II) una lámina de material compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3
III) eventualmente un soporte de plástico en forma al menos de una lámina de plástico o de un material compuesto de lámina de plástico o de un sustrato de plástico.

5. Procedimiento para la fabricación de una lámina de material compuesto según las reivindicaciones 1 a 3, en el que

A) el polímero fotodireccionable se disuelve en un disolvente,
B) la disolución se aplica sobre un sustrato o sobre la capa de barrera transparente o sobre la capa de reflexión en caso de que existan,
C) el disolvente se evapora y la lámina de material compuesto se seca.

6. Procedimiento para la fabricación de una memoria de datos óptica según la reivindicación 4, en el que

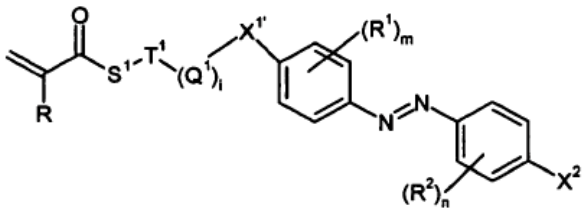
i) se aplican capas de cubierta transparentes sobre la lámina de material compuesto fabricada según la reivindicación 5 en el lado de la capa de memoria,
ii) eventualmente se aplica en el otro lado (lado del sustrato) de la lámina de material compuesto un soporte de plástico.

7. Uso de la memoria de datos óptica según la reivindicación 4 como tarjeta de memoria, tarjeta inteligente, documento de identidad, documento, etiqueta con funciones de memoria, pegatina con funciones de memoria.

8. Uso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el documento es una tarjeta de identificación.

9. Procedimiento para la fabricación de una lámina de material compuesto, en el que

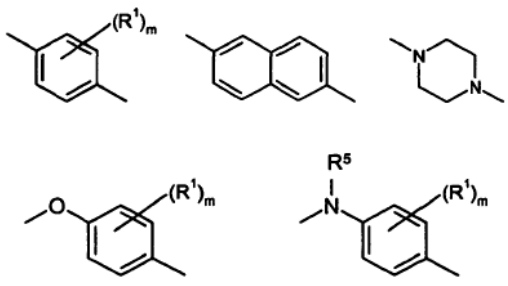
A) un polímero orgánico fotodireccionable que presenta unidades estructurales a base de los compuestos de fórmula (II),



(II),

en la que

R^1 y R^2 independientemente entre sí representan hidrógeno o un sustituyente no iónico,
m y n independientemente entre sí representan un número entero de 0 a 4, preferentemente de 0 a 2,
X^2 significa $X^{1'}$-R^3 o $X^{2'}$-R^4,
$X^{1'}$ y $X^{2'}$ representan un enlace directo, -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O)-, -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)- o -N=N-,
R^3, R^4, R^5 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{20}, arilo C_6 a C_{10}, alquil(C_1 a C_{20})-(C=O)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(C=O)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(C=O)-, aril(C_6 a C_{10})-(C=O)-, alquil(C_1 a C_{20})-(SO_2)-, cicloalquil(C_3 a C_{10})-(SO_2)-, alquenil(C_2 a C_{20})-(SO_2)- o aril(C_6 a C_{10})-(SO_2)-,
R^6 y R^7 independientemente entre sí representan hidrógeno, halógeno, alquilo C_1 a C_{20}, alcoxilo C_1 a C_{20}, cicloalquilo C_3 a C_{10}, alquenilo C_2 a C_{12} o arilo C_6 a C_{10} o
$X^{1'}$-R^3 y $X^{2'}$-R^4 representan hidrógeno, halógeno, ciano, nitro, CF_3 o CCl_3,
R representa hidrógeno o metilo y
Q^1 representa -O-, -S-, -(N-R^5)-, -C(R^6R^7)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR^5)-, -(SO_2)-, -(SO_2-O)-, -(SO_2-NR^5)-, -(C=NR^8)-, -(CNR^8-NR^5)-, -(CH_2)$_p$-, p- o m-C_6H_4- o un resto divalente de las siguientes estructuras



i representa un número entero de 0 a 4, pudiendo tener los Q^1 individuales distintos significados para i >1,
T^1 representa -(CH_2)$_p$-, pudiendo estar interrumpida la cadena por -O-, -NR^9-, o -$OSiR^{10}{}_2O$-, S^1 representa -NR^9-,
p representa un número entero de 2 a 12, preferentemente 2 a 8, particularmente de 2 a 4,
R^9 representa hidrógeno, metilo, etilo o propilo, y
R^{10} representa metilo o etilo,

se disuelve en 2,2,3,3-tetrafluoropropanol,
B) la disolución se aplica sobre un sustrato o en caso de que existan sobre la capa de barrera transparente o sobre la capa de reflexión,
C) el disolvente se evapora y la lámina de material compuesto se seca.

10. Procedimiento para la fabricación de una memoria de datos ópticas, en el que

i) se aplican capas de cubierta transparentes sobre la lámina de material compuesto fabricada según la reivindicación 9 en el lado de la capa de memoria,
ii) eventualmente se aplica en el otro lado (lado del sustrato) de la lámina de material compuesto un soporte de plástico.

11. Memoria de datos óptica que garantiza escritura óptica, almacenamiento permanente, lectura óptica, regrabación óptica y protección frente a la eliminación o sobreescritura de información en la capa de memoria, que está constituida por

I) una o varias capas de cubierta transparentes con baja birrefringencia, no dispersantes, amorfas
II) una lámina de material compuesto fabricada según la reivindicación 9
III) eventualmente un soporte de plástico en forma al menos de una lámina de plástico o de un material compuesto de lámina de plástico o de un sustrato de plástico.