

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 326**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

G02B 5/32 (2006.01)

G11B 7/26 (2006.01)

G03H 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2009 E 09709712 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2245487**

54 Título: **Elementos ópticos con estructura de gradiente así como procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

14.02.2008 DE 102008009332

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.04.2013

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)**

**Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**DE OLIVEIRA, PETER WILLIAM;
VEITH, MICHAEL;
ROGIN, PETER;
LIN, HECHUN y
GEERKENS, MARCUS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 326 T3

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

DESCRIPCIÓN

Elementos ópticos con estructura de gradiente así como procedimiento para su producción

Campo de la invención

5 La invención se refiere a elementos ópticos que tienen una estructura de gradiente, en particular para aplicaciones holográficas, en donde la estructura de gradiente se forma mediante un gradiente de índices de refracción, así como un procedimiento para producir estos elementos ópticos con estructura de gradiente.

Estado de la técnica

10 A través de los documentos de patentes de EE.UU. 5.552.261 y 5.529.473 se sabe que la difusión de monómeros que tienen un índice de refracción aumentado o reducido en comparación con una matriz líquida circundante, se puede usar para producir un gradiente de índices de refracción. Este efecto conocido en el caso de polímeros como efecto Colburn-Haines puede conducir, después de una polimerización subsiguiente, a un producto con un gradiente de índices de refracción. Tales polímeros son conocidos también como fotopolímeros.

15 Los documentos de patente de EE.UU. 3.658.526, 4.959.284, 4.942.112, 5.013.632, 5.098.803 (E.I. Du Pont de Nemours) describen la preparación de fotopolímeros mediante la polimerización radicalica de monómeros en un medio sólido. Esto no sólo requiere la ausencia de oxígeno, sino que también se produce una fuerte contracción del material como resultado de la polimerización. Para el recubrimiento de superficies además es necesaria la adición de un disolvente. El espesor del material está limitado por lo tanto a un máximo de 150 μm .

20 El documento de patente de EE.UU. 6.482.551 describe el uso de una matriz, que se polimeriza en una primera etapa. Los monómeros del fotopolímero se polimerizan solo en una segunda etapa con la formación del propio fotopolímero. Puesto que la mezcla de los monómeros y la matriz se puede seleccionar de forma que sea líquida, no es necesaria ninguna adición de disolvente para recubrir superficies y se pueden producir recubrimientos de más de un milímetro de espesor. Los monómeros del fotopolímero y la matriz no pueden reaccionar entre sí en ninguna de las etapas. De este modo, en el documento de patente de EE.UU. 5.453.340 se emplean monómeros polimerizables de forma catiónica para la matriz, tales como epóxidos u oxetanos que se pueden polimerizar con ácidos de Bronsted o de Lewis, y monómeros polimerizables radicalicos para el fotopolímero. De nuevo, esto conduce a una contracción elevada en las zonas expuestas. Además, el material se debe iluminar siempre dos veces con diferentes longitudes de onda.

25 En los documentos de solicitudes de patente de EE.UU. 2003/0157414 y 2005/0231773, se emplean, por ejemplo, epóxidos como monómeros para el fotopolímero, con el fin de reducir la contracción. Sin embargo, estas composiciones requieren más energía para la escritura de la información óptica, es decir, durante la exposición, que los materiales descritos anteriormente, que se basan en la polimerización radicalica.

30 Los documentos de patentes de EE.UU. 7.022.392 y 6.969.578 no se refieren a la polimerización de monómeros, sino a una fotoisomerización de moléculas individuales que conduce a un cambio local en el índice de refracción. Por lo tanto, en este caso, solo se producen pequeños cambios en la exposición. Sin embargo, este sistema requiere monómeros especiales.

35 En los documentos de patentes estadounidenses 6.268.089 y 7.163.769 se describen intentos para poner a disposición un fotopolímero en una matriz inorgánica-orgánica. La matriz se prepara en un proceso de sol-gel, y el fotopolímero se polimeriza tanto de forma radicalica como catiónicamente. Los materiales obtenidos no muestran grandes ventajas sobre los materiales ya conocidos.

40 Otra manera de producir estructuras de gradiente se describe en el documento de solicitud de patente de EE.UU. 2005/0101698. En este caso, se produce un gradiente de concentración de nanopartículas en un material compuesto y se fija por polimerización de la matriz circundante. Este procedimiento permite la preparación de hologramas de volumen con una eficacia de refracción del 90%. Sin embargo, el espesor de las capas es limitado y el material muestra una contracción elevada debido a la polimerización radicalica.

45 En resumen, hay que señalar que el desarrollo de fotopolímeros en los últimos años ha registrado un gran avance. Sin embargo, los sistemas conocidos tienen algunos inconvenientes. Los sistemas empleados no son suficientemente sensibles para permitir una modulación más nítida del índice de refracción. En este caso, la sensibilidad incluye la intensidad luminosa requerida para la polimerización, así como el tiempo de exposición necesario para producir la estructura de gradiente. Ambos limitan la resolución y la eficiencia de la refracción de las estructuras de gradiente producidas. Al mismo tiempo, el ancho de banda de la modulación del índice de refracción alcanzado en el material, también tiene un papel importante. Ambos parámetros mencionados limitan, por ejemplo, el espesor mínimo de la capa del material, con el que todavía es posible la preparación de estructuras ópticas con gradiente.

55 Dado que las estructuras ópticas con gradiente se utilizan hoy en día en muchos campos con requisitos muy diferentes, por ejemplo, en materia de flexibilidad, espesor y estabilidad mecánica, es de gran importancia una variabilidad elevada de los componentes utilizados.

Objeto

El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento simple, de aplicación universal y económico para preparar elementos ópticos con estructura de gradiente, que supere las desventajas mencionadas de la técnica anterior.

Consecución

- 5 Este objeto se consigue mediante las invenciones que tienen las características de las reivindicaciones independientes. Los desarrollos ventajosos de la invención se caracterizan en las reivindicaciones dependientes. La redacción de todas las reivindicaciones se incorpora por referencia en esta memoria descriptiva. La invención también incluye todas las combinaciones razonables y, en particular, todas las combinaciones mencionadas de las reivindicaciones independientes y/o dependientes.
- 10 En el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de elementos ópticos con estructura de gradiente, en particular para aplicaciones holográficas, la estructura de gradiente se forma mediante un gradiente de índices de refracción que se prepara por medio de las siguientes etapas:
- (a) preparar una composición mediante la mezcla de uno o varios monómeros orgánicos polimerizables o policondensables y al menos un líquido iónico;
- 15 (b) generar una diferencia de potencial para la difusión dirigida de los monómeros con formación de un gradiente de índices de refracción mediante la inducción de una polimerización o policondensación local.

Las etapas individuales del procedimiento se describen a continuación con más detalle. Las etapas no se tienen que llevar a cabo necesariamente en el orden indicado, y el procedimiento que se va a explicar también puede comprender otras etapas no mencionadas.

- 20 Con la diferencia de potencial, se genera preferiblemente una diferencia de potencial químico, por ejemplo, de manera análoga al efecto descrito anteriormente de Colburn-Haines, que se basa en el mecanismo siguiente: en el caso de una polimerización o policondensación local (por ejemplo, inducida térmica y/o fotoquímicamente) de especies con grupos polimerizables o policondensables, tales como enlaces múltiples de carbono-carbono o anillos de epóxido, la polimerización o la policondensación conduce a un agotamiento de los grupos polimerizables o policondensables en las regiones en las que se realiza la polimerización o la policondensación. Esto conduce a una difusión dirigida de monómeros con grupos polimerizables o policondensables que aún no han reaccionado en las regiones (calentadas o expuestas), en las que se lleva a cabo o se ha producido la polimerización o la policondensación, con el fin de equilibrar la diferencia de potencial químico. Estos monómeros están disponibles en estas regiones para la polimerización. Esto da como resultado un cambio de la densidad óptica y por lo tanto un aumento o una disminución local del índice de refracción en las regiones calentadas o expuestas.

Los términos utilizados anteriormente "polimerización" y "polimerizable" incluyen también la poliadición y los grupos capaces de poliadición.

- 35 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que mediante la adición de al menos un líquido iónico, se puede mejorar y acelerar considerablemente la formación de un gradiente de índices de refracción. Esto se describe con más detalle a continuación.

- 40 La diferencia de potencial químico, se genera preferentemente por exposición o radiación de electrones, en particular por medio de técnicas holográficas o litográficas, o a través de la técnica de Mask Aligner. Por radiación o exposición selectiva de la composición se puede desencadenar, por ejemplo, una polimerización o policondensación de forma selectiva, en posiciones locales, lo que conduce a una diferencia de potencial químico que, a su vez, conduce a una difusión dirigida de los monómeros y a la formación de un gradiente de índices de refracción.

Sin estar ligado a un sistema particular, esto también podría explicarse por el hecho de que mediante la polimerización o policondensación local se forma un componente con un índice de refracción particular, o se aumenta su concentración allí, mientras que a su vez el índice de refracción de las demás regiones se altera igualmente por la difusión de los monómeros.

- 45 En una gran simplificación, antes de la aplicación de la diferencia de potencial, el sistema también se puede considerar como una mezcla homogénea de dos componentes que tienen diferentes índices de refracción, en donde también se incluyen compuestos precursores de un componente. Debido a la difusión dirigida se producen cambios locales en las proporciones de los dos componentes. Esto provoca el gradiente de índices de refracción observado.

- 50 De ello se deduce que, tal y como se ha mencionado anteriormente, el cambio del índice de refracción siempre se refiere a las regiones sin polimerización o policondensación. Lo que es decisivo es la diferencia resultante en el índice de refracción. Se puede determinar qué región tiene un índice de refracción superior o inferior, por ejemplo, con la elección de los monómeros y del líquido iónico o de otros componentes.

Para el proceso de exposición se emplea preferiblemente la luz ultravioleta o la luz de láser. Cuando se utiliza un láser como fuente luminosa, se pueden producir por medio de técnicas holográficas tanto estructuras periódicas de re-

jilla como estructuras de Fresnel. Los perfiles de intensidad que se producen como resultado de la interferencia, actúan como reductores de la polimerización. Para la exposición holográfica particularmente preferida se pueden producir, por ejemplo, por medio de la mezcla de dos ondas, hologramas de volumen con modulación en fase, como hologramas de transmisión o de reflexión (Kogelnik 1969).

5 Como fuente luminosa coherente puede servir, por ejemplo, un láser de iones de argón.

Después de la preparación de la estructura de gradiente, los monómeros no polimerizados o no policondensados pueden reaccionar de manera uniforme mediante una inducción no local de una polimerización o policondensación, por ejemplo, una exposición que no está modulada con la intensidad. Puesto que ya no se produce ninguna difusión dirigida, hay como máximo un ligero debilitamiento del gradiente de índices de refracción ya generado. Sin embargo, de esta manera se puede mejorar significativamente la vida útil de las estructuras de gradiente preparadas.

10

En un desarrollo ventajoso de la invención, la composición contiene los siguientes componentes:

(a) 4,9 a 95,9% en peso de uno o varios monómeros orgánicos polimerizables o policondensables,

(b) 0,1 a 50% en peso de al menos un líquido iónico,

15 (c) 0 a 5% en peso de uno o varios aditivos seleccionados a partir de iniciadores de la reticulación térmica o fotoquímica, agentes sensibilizantes, agentes humectantes, agentes aglutinantes, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, compuestos fotocromáticos o termocromáticos.

Es ventajoso que todos los componentes de la composición sean miscibles entre sí. Preferiblemente, al menos dos de los componentes están presentes en una fase común, lo más preferiblemente el(los) líquido(s) iónico(s) y el(los) monómero(s), se prefiere más particularmente que todos los ingredientes estén en una fase común.

20 El contenido en al menos un líquido iónico está ventajosamente en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente entre 15 y 50% en peso, con especial preferencia entre 20 y 40% en peso, lo más preferiblemente entre 20 y 30% en peso.

25 El monómero orgánico polimerizable o policondensable o los monómeros orgánicos polimerizables o policondensables pueden abarcar en principio cualquier especie conocida en la técnica, que sea adecuada para la polimerización o la policondensación. Por ejemplo, se pueden utilizar monómeros, oligómeros o prepolímeros polimerizables o policondensables.

Los monómeros también pueden contener más de un grupo polimerizable o policondensable. Se prefieren los monómeros que producen polímeros transparentes.

30 Ejemplos específicos de monómeros orgánicos polimerizables o policondensables son ácido (met)acrílico, ésteres (met)acrílicos, (met)acrilnitrilo, estireno y derivados de estireno, alquenos (por ejemplo, etileno, propileno, buteno, isobuteno), alquenos halogenados (p. ej., tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, cloruro de vinilideno), acetato de vinilo, vinilpirrolidona, vinilcarbazol, y sus mezclas. También pueden estar presentes monómeros poliinsaturados, por ejemplo, butadieno y ésteres (met)acrílicos de polioles (tales como dioles).

35 Se prefieren los acrilatos o metacrilatos, en particular, metacrilato de metilo, un (met)acrilato de diol o un di(met)acrilato de diol, tales como dimetacrilato de hexanodiol (HDMA), diacrilato de hexanodiol, metacrilato de dodecanodiol y diacrilato de dodecanodiol.

40 También se prefieren particularmente los acrilatos o metacrilatos con uno o varios grupos polimerizables, los llamados agentes de reticulación, que están modificados con oligómeros y/o polímeros. Se prefieren muy particularmente los monómeros con un peso molecular de hasta 5000 g/mol, preferiblemente de hasta 1500 g/mol, más preferiblemente entre 27 g/mol y 600 g/mol. Ejemplos de tales monómeros son di(met)acrilatos de polietilenglicol (PEGDMA), (met)acrilatos de polietilenglicol (PEGMA), di(met)acrilatos de tetrametilenglicol (TMGDMA), di(met)acrilatos de bisfenil-A (BPADMA) o di(met)acrilatos de tetraetilenglicol (TEGDMA).

45 Para los fines de la invención, el término (met)acrilatos abarca tanto el acrilato como el metacrilato respectivo, esto se aplica de forma análoga al ácido (met)acrílico y los ésteres (met)acrílicos. La composición comprende según la invención al menos un líquido iónico. Este término se refiere a sales, por lo general que tienen al menos un componente orgánico, que son líquidos a temperaturas por debajo de 100°C, preferiblemente a temperatura ambiente. Mediante la selección adecuada de la combinación de cationes y aniones, es posible ajustar en una amplia gama, las propiedades del líquido iónico de acuerdo con las propiedades deseadas, tales como la viscosidad, la solubilidad de los componentes, la estabilidad térmica o fotoquímica, la densidad, el punto de fusión, la polaridad o la hidrofobicidad (Wasserscheid et al. 2003).

50

Como la mayoría de los líquidos iónicos no son inflamables ni tienen una presión de vapor medible, ya se utilizan en muchas reacciones como sustituto o suplemento de disolventes convencionales, también para procesos de polimerización (Kubisa et al. 2005; Winterton 2006), por ejemplo, para la polimerización de olefinas, polimerizaciones oxida-

5 tivas, polimerizaciones enzimáticas, polimerizaciones radicáticas, polimerizaciones catalizadas por metales de transición y polimerizaciones "radicáticas por transferencia de átomos reversible". En el caso de polimerizaciones radicáticas en líquidos iónicos se determinó una tasa de polimerización significativamente mejorada. En comparación con disolventes convencionales, se consiguen pesos moleculares más elevados de los polímeros resultantes y una mejor conversión de los monómeros cuando se emplean líquidos iónicos (Hong et al. 2002; Zhang et al. 2002; Strehmel et al. 2006).

El líquido iónico o los líquidos iónicos tienen preferentemente la fórmula general K^+A^- .

Los cationes (K^+) se seleccionan preferiblemente a partir del grupo que consiste en amonio, fosfonio, uronio, tiouronio, cationes de guanidinio o cationes heterocíclicos.

10 Como cationes amonio, se pueden seleccionar cationes de acuerdo con la fórmula general (1)



en la que

cada R puede ser independientemente uno de otro, H, con la condición de que como mínimo dos sustituyentes R en la fórmula (1) sean H,

15 OR' , NR'_2 , con la condición de que como máximo un sustituyente R en la fórmula (1) sea OR' , NR'_2 ,

alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

20 cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

en donde uno o varios R pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR'₂, -SO₂NR'₂, -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y que no están en la posición α de R, se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, en donde R' puede ser = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no sustituido o sustituido.

25

Como cationes de fosfonio es posible elegir cationes que tienen la fórmula general (2)



30 en la que

cada R es independientemente uno de otro

H, OR' , NR'_2 ,

alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

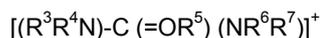
35 alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

en donde uno o varios R² pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR'₂, -SO₂NR'₂, -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y que no están en la posición α de R², se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, en donde R' puede ser = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no sustituido o sustituido.

40

45 Como cationes de uronio, es posible elegir cationes que tienen la fórmula general (3)



en la que

R³ a R⁷ son cada uno independientemente uno de otro

H, en donde H se excluye para R⁵,

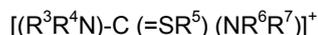
alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

5 alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

10 en donde uno o varios R³ a R⁷ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR'₂, -SO₂NR'₂, -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y que no están en la posición α de R³ a R⁷, se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, en donde R' puede ser = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no sustituido o sustituido.

15 Como cationes de tiouronio, es posible elegir cationes que tienen la fórmula general (4)



en la que

R³ a R⁷ son cada uno independientemente uno de otro

H, en donde H se excluye para R⁵,

20 alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

25 en donde uno o varios R³ a R⁷ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR'₂, -SO₂NR'₂, -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y que no están en la posición α de R³ a R⁷, se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, en donde R' puede ser = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no sustituido o sustituido.

30

Como cationes de guanidinio, es posible elegir cationes que tienen la fórmula general (5)



en la que

35 R⁸ a R¹³ son cada uno independientemente uno de otro

H, -CN, -NR'₂, -OR',

alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

40 cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

45 en donde uno o varios R⁸ a R¹³ pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR'₂, -SO₂NR'₂, -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y que no están en la posición α de R⁸ a R¹³, se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R'₂-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, en donde R' puede ser = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no

sustituido o sustituido.

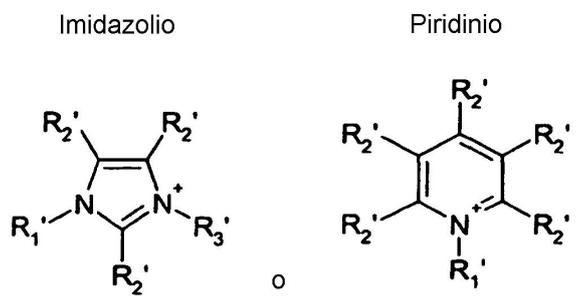
Como cationes heterocíclicos, es posible elegir cationes que tienen la fórmula general (6)



en la que

5 $[\text{HetN}]^+$ se selecciona a partir del grupo que contiene imidazolio, 1H-pirazolio, 3H-pirazolio, 4H-pirazolio, 1-pirazolinio, 2-pirazolinio, 3-pirazolinio, 2,3-dihidroimidazolinio, 4,5-dihidroimidazolinio, 2,5-dihidroimidazolinio, pirrolidinio, 1,2,4-triazolio, 1,2,3-triazolio, piridinio, piridazinio, pirimidinio, piperidinio, morfolinio, pirazinimio, tiazolio, oxazolio, indolio, quinolinio, isoquinolinio, quinoxalinio e indolinio. Los cationes pueden tener sustituyentes diferentes o idénticos que se corresponden a los sustituyentes indicados anteriormente para R^8 .

10 $[\text{HetN}]^+$ son preferentemente compuestos de fórmula general (7)



en donde los sustituyentes R_1' a R_3' son cada uno independientemente entre si

H, -CN, -NR₂', -OR', P(O)R₂', -P(O)(OR')₂', -P(O)NR₂'₂', -C(O)R', -C(O)OR',

15 alquilo lineal o ramificado con 1-20 átomos de C, alquilo lineal o ramificado con 2-20 átomos de C y uno o varios dobles enlaces,

alquilo lineal o ramificado con 2 a 20 átomos de C y uno o varios triples enlaces,

cicloalquilo saturado, parcial o totalmente insaturado con 3 a 7 átomos de C, que puede estar sustituido con grupos alquilo con 1 a 6 átomos de C,

heteroarilo saturado, parcial o totalmente insaturado, heteroaril-C₁-C₆-alquilo o aril-C₁-C₆-alquilo,

20 en donde los sustituyentes R_1' , R_2' y/o R_3' juntos también pueden formar un sistema de anillo,

25 en donde uno o varios de los sustituyentes R_1' a R_3' pueden estar sustituidos parcial o totalmente con halógenos, o parcialmente con -OH, -OR', -CN, -C(O)OH, -C(O)NR₂', -SO₂NR₂', -SO₂OH, -NO₂, y en donde uno o varios átomos de carbono no adyacentes y no unidos al heteroátomo de los sustituyentes R_1' a R_3' , se pueden sustituir por átomos y/o grupos de átomos seleccionados entre el grupo constituido por -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -C(O)-, -C(O)O-, -N⁺R₂'-, -P(O)R'O-, -C(O)NR'-, -SO₂NR'-, -OP(O)R'O-, -P(O)(NR'₂)NR'-, -PR'₂=N- o -P(O)R'-, con R' = H, alquilo C₁ a C₆ perfluorado, no perfluorado o parcialmente perfluorado, cicloalquilo C₃ a C₇, fenilo no sustituido o sustituido.

Para los fines de la presente invención, los sustituyentes completamente insaturados incluyen también sustituyentes aromáticos

30 Sustituyentes R y R² hasta R¹³ de los compuestos de fórmulas (1) a (5) son, además del hidrógeno, preferiblemente grupos alquilo C₁ a C₂₀, en particular C₁ a C₁₄, y grupos cicloalquilo C₃ a C₇ saturados o insaturados, es decir, también aromáticos, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₆, en particular fenilo.

Los sustituyentes R y R² son preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo o tetradecilo.

35 Los sustituyentes R³ a R¹³ son cada uno independientemente de los otros, de forma preferible un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 10 átomos de C. Los sustituyentes R³ y R⁴, R⁶ y R⁷, R⁸ y R⁹, R¹⁰ y R¹¹ y R¹² y R¹³ en los compuestos de fórmulas (3) a (5) pueden ser iguales y diferentes. Se prefieren particularmente R³ a R¹³ siendo cada uno independientemente del otro metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, fenilo, ciclohexilo o bencilo.

Sustituyentes R_1' a R_3' de los compuestos de fórmula (7) son, además del hidrógeno, preferiblemente grupos alquilo C_1 a C_{20} , en particular C_1 a C_{12} , y grupos cicloalquilo C_3 a C_7 saturados o insaturados, es decir, también aromáticos, que pueden estar sustituidos con grupos alquilo C_1 a C_6 , en particular fenilo.

5 Los sustituyentes R_1' a R_3' son cada uno independientemente de los otros, preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, fenilo, ciclohexilo o bencilo, en particular preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo o hexilo.

Los sustituyentes R_2' y R_3' son cada uno independientemente de los otros, especialmente preferido hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, ciclohexilo o bencilo.

10 Para cationes adicionales que pueden ser utilizados de acuerdo con la invención, puede hacerse referencia al documento de solicitud de patente alemana DE 10 2005 025 315 A1, que por la presente se incorpora explícitamente como referencia.

Los aniones (A^-) se seleccionan preferiblemente a partir del grupo de los halogenuros, acetatos, fosfatos, fosfinatos, aluminatos, boratos, sulfatos, sulfonatos, imidas, amidas o cianatos.

En el caso de halogenuros, se prefieren cloruros, bromuros, yoduros, y polihalogenuros, tales como I_3^- o Br_3^- .

15 En el caso de fosfatos, se prefieren fosfatos fluorados, tales como hexa-fluorofosfato o tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato o fosfatos monoalquilados o dialquilados y/o bencilados, en su caso, sustituidos total o parcialmente, en particular, total o parcialmente fluorados.

En el caso de boratos, se da preferencia a los tetrahaloboratos tales como $[BF_4]^-$, o complejos de boro aniónicos con compuestos de 1,2-dicarbonilo, por ejemplo, bisoxalato(2^-)-borato.

20 En el caso de sulfatos, se da preferencia a los hidrogenosulfatos o sulfatos monoalquilados o monobencilados, en su caso, total o parcialmente sustituidos, en particular, total o parcialmente fluorados

En el caso de sulfonatos, se da preferencia a los triflatos y tosilatos y a los derivados de los mismos, como por ejemplo, trifluorometanosulfonatos, *para*-toluensulfonatos o mesitilsulfonatos.

En el caso de imidas se prefieren imidas de sulfonatos, tales como por ejemplo, bis(trifluorometanosulfonyl)imida.

25 En el caso de amidas se prefiere dicianamida.

30 Líquidos iónicos particularmente preferidos con la fórmula general $[K^+A^-]$ son cloruro de 1-n-butil-3-metilimidazolio ($[BMIM]Cl$), cloruro de 1-n-hexil-3-metilimidazolio ($[HMIM]Cl$), cloruro de 1-metil-3-n-octylimidazolio ($[OMIM]Cl$), tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ($[BMIM][BF_4]$), tetrafluoroborato de 1-n-hexil-3-metilimidazolio ($[HMIM][BF_4]$), tetrafluoroborato de 1-metil-3-n-octylimidazolio ($[OMIM][BF_4]$), hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ($[BMIM][PF_6]$), hexafluorofosfato de 1-n-hexil-3-metilimidazolio ($[HMIM][PF_6]$) o hexafluorofosfato de 1-metil-3-n-octylimidazolio ($[OMIM][PF_6]$). Muchos líquidos iónicos están disponibles comercialmente, por ejemplo en Merck (Darmstadt, Alemania), Sigma-Aldrich (St. Louis, EE.UU.) o Solvent Innovation (Colonia, Alemania).

35 Tal y como se ha mencionado anteriormente, se ha encontrado sorprendentemente que los líquidos iónicos proporcionan una formación muy nítida y precisa del gradiente de índices de refracción. Además, la temperatura de transición vítrea del polímero formado se reduce y la flexibilidad de los elementos ópticos preparados se incrementa. Además en los elementos ópticos preparados de este modo no aparece prácticamente ninguna contracción en las zonas expuestas. Como resultado, son posibles incluso elementos ópticos de gran espesor. Ambas propiedades permiten por lo tanto la preparación de elementos ópticos muy delgados y también de elementos ópticos especialmente gruesos.

40 La composición puede contener adicionalmente aditivos convencionales para sistemas ópticos. Ejemplos son plastificantes, iniciadores de la reticulación térmica o fotoquímica, agentes sensibilizadores, agentes humectantes, agentes aglutinantes, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizantes, colorantes y compuestos fotocromáticos o termocromáticos.

45 Como catalizadores/iniciadores o iniciadores de la reticulación se incluyen todos los iniciadores/sistemas iniciadores habituales, conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo fotoiniciadores radicálicos, termoiniciadores radicálicos, fotoiniciadores catiónicos, termoiniciadores catiónicos y cualquier combinación de los mismos.

Bajo ciertas circunstancias, se puede prescindir por completo del iniciador de la reticulación, tal como, por ejemplo, en el caso de un haz de electrones o láser de curado.

50 Ejemplos específicos de fotoiniciadores radicálicos útiles son Irgacure[®] 184 (1-hidroxiciclohexilfenilcetona), Irgacure[®] 500 (1-hidroxiciclohexilfenilcetona, benzofenona) y otros fotoiniciadores disponibles de Ciba-Geigy de tipo Irgacure[®], Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 y 1020 (de Merck), benzofenona, 2-clorotioxantona, 2-metil-tioxantona, 2-isopropiltioxantona, benzoína, 4,4'-dimetoxibenzoína, éter etílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína, bencilidi-

metilcetal, 1,1,1-tricloroacetofenona, dietoxiacetofenona y dibenzosuberona.

5 Ejemplos de termoiniciadores radicálicos son preferentemente peróxidos orgánicos en forma de diacilperóxidos, peroxidocarbonatos, perésteres de alquilo, peróxidos de alquilo, peróxidos de dialquilo, peracetales, peróxidos de cetona e hidroperóxidos de alquilo y también compuestos azoicos. Ejemplos específicos que pueden mencionarse aquí en particular, son peróxido de dibenzoilo, perbenzoato de terc-butilo y azobisisobutironitrilo. Un ejemplo de un fotoiniciador catiónico es Cyracure® UVI-6974, mientras que un termoiniciador catiónico preferido es 1-metilimidazol.

10 Los catalizadores que inducen la policondensación son, por ejemplo, ácidos y bases de Brönsted, tales como ácidos minerales o aminas terciarias, para la policondensación aniónica y ácidos de Lewis, tales como alcóxidos de metales (por ejemplo, alcóxidos de aluminio en el caso de epoxisilanos), para la policondensación catiónica. Cuando participan grupos epóxido, la adición de catalizadores de apertura de anillo, tales como N-alquilimidazoles, es particularmente ventajosa.

15 Si es apropiado, la composición puede contener adicionalmente uno o varios disolventes, preferentemente disolventes orgánicos, por ejemplo, alcoholes tales como etanol, isopropanol o butanol, cetonas tales como acetona, ésteres tales como acetato de etilo, éteres tales como tetrahidrofurano e hidrocarburos alifáticos, aromáticos y halogenados tales como hexano, benceno, tolueno y cloroformo.

El contenido en disolvente de la composición se puede variar antes o después de la preparación del gradiente de índices de refracción, por ejemplo, por calentamiento. Se prefiere un contenido en disolvente de 0 a 30% en peso.

20 En un desarrollo ventajoso, la composición también puede contener un material de matriz. Esto es especialmente ventajoso si se utilizan monómeros que no están modificados con un oligómero o un polímero. La matriz añadida puede influir tanto en la formación del gradiente de índices de refracción, por ejemplo, influyendo sobre la difusión de los monómeros, como también sobre el gradiente de índices de refracción que se está formando, tal y como se ha indicado anteriormente. Además, la matriz puede contribuir a la estabilización del gradiente de índices de refracción. Se da preferencia a materiales de matriz que sean solubles en la composición.

La cantidad de material de la matriz no es decisiva y puede estar en el intervalo de 0,1 a 98% en peso.

25 El material de la matriz puede comprender un monómero, oligómero y/o prepolímero orgánico polimerizable o policondensable, un polímero orgánico y/o un condensado de uno o varios compuestos inorgánicos hidrolizables, en su caso, modificados orgánicamente. El material de la matriz comprende preferiblemente al menos un polímero orgánico.

30 En el caso de polímeros orgánicos que pueden estar presentes en el material de la matriz, se puede tratar de cualquier plástico conocido. Se da preferencia a polímeros que se disuelven en los disolventes indicados anteriormente o mezclas de los mismos, por ejemplo, poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(acrilatos), polimetacrilatos, polietilenglicoles, poliolefinas, poliestireno, poliamidas, poliimididas, compuestos de polivinilo tales como poli(cloruro de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(butirato de vinilo), poli(acetato de vinilo), polivinilpirrolidona, paravinilguayacol y copolímeros correspondientes, por ejemplo, poli(acetato de etilen-vinilo), poliésteres, por ejemplo poli(tereftalato de etileno) o poli(ftalato de dialilo), poliarilatos, policarbonatos, poliéteres, por ejemplo, polioximetileno, poli(óxido de etileno) y poli(óxido de fenileno), poli(cetonas de éter), polisulfonas, poliepóxidos, polímeros fluorados, por ejemplo, politetrafluoretileno, y organopolisiloxanos. Preferiblemente se trata de polímeros transparentes.

En un desarrollo ventajoso, la composición también puede contener una matriz preferentemente transparente, curable.

40 En este caso, el curado se refiere a polimerizaciones, policondensaciones y/o poliadiciones que conducen a una solidificación de la matriz.

45 La cantidad de matriz curable no es decisiva y puede estar en el intervalo de 0,1 a 98% en peso. Esto se aplica en particular de una manera ventajosa cuando se requiere la estabilización del gradiente de índices de refracción. La matriz curable influye en la formación del gradiente de índices de refracción, por ejemplo, alterando la difusión de los monómeros. Además, también es posible, tal y como se ha indicado anteriormente, utilizar la diferencia del índice de refracción entre la matriz y los monómeros polimerizados o policondensados para formar el gradiente de índices de refracción. El curado de la matriz puede llevarse a cabo ya sea antes, durante o después de la generación de la diferencia de potencial, preferentemente antes de la generación de la diferencia de potencial.

50 Se emplean preferentemente materiales de la matriz, o bien precursores de la matriz curable que son solubles en la composición.

55 La matriz curable puede ser, por ejemplo, uno de los sistemas aglutinantes orgánicos habituales para lacas y resinas. El curado de la matriz puede ocurrir físicamente o con preferencia de forma química. Se puede tratar de una resina de curado oxidativo, de curado en frío o de curado térmico o por radiación. Se puede tratar de lacas con uno o dos componentes. Se da preferencia a los sistemas aglutinantes de curado químico o reticulables. Tales sistemas aglutinantes curables son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Ejemplos de sistemas aglutinantes o lacas que pueden ser utilizados o bien los polímeros u oligómeros utilizados para tal fin, o precursores de los mismos, son sistemas aglutinantes habituales conocidos de la técnica anterior. En particular, son polímeros, oligómeros orgánicos o precursores de los mismos. Por precursores de los polímeros u oligómeros se entiende los monómeros o los productos de la polimerización, de la condensación o de la adición de bajo peso molecular, formados a partir de los mismos, a partir de los cuales se derivan los polímeros u oligómeros.

Ejemplos de sistemas aglutinantes o lacas, o bien los polímeros u oligómeros orgánicos utilizados para este fin, son lacas de resinas epoxídicas tales como resinas de bisfenol A, resinas de bisfenol F, resinas epoxídicas alifáticas y heterocíclicas o resinas de lacas epoxídicas termoplásticas; lacas de aceite que contienen aceites tales como aceite de linaza, aceite de madera o aceite de soja, que se pueden modificar eventualmente con aceites de polibutadieno; lacas de nitrocelulosa que contienen nitrocelulosas; lacas que comprenden ésteres de celulosa de ácidos orgánicos, por ejemplo, ésteres de celulosa con ácido acético o ácido butírico o los anhídridos de los mismos, en donde también se utilizan, por ejemplo, acetobutiratos de celulosa en lacas de poliuretano; lacas de clorocaucho que contienen, por ejemplo, poliisopreno, polipropileno o polietileno clorado; lacas que comprenden compuestos de polivinilo o resinas de polivinilo, tales como poliolefinas, por ejemplo, polietileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de etileno-ácido maleico-(anhídrido), PVC, cloruro de polivinilideno, poli(alcohol de vinilo), poli(acetales de vinilo), p. ej., polivinilbutiral, poliviniléter, por ejemplo, éter etílico o metílico, poliviniléster, p. ej., poli(acetato de vinilo) (PVA) y poli(tereftalato de etileno), polivinilpirrolidona, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-éster de ácido maleico, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico; lacas a base de resinas acrílicas, tales como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(acrilamida), ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos, por ejemplo, polimetil(met)acrilato; resinas alquídicas que contienen ácidos dibásicos o anhídridos, tales como ácido ftálico y anhídrido ftálico, y polioles o sus productos de condensación, que están modificados con aceites o ácidos grasos; lacas de resina de poliéster saturadas que contienen poliésteres saturados a partir de monómeros saturados con dos o más grupos funcionales (grupos OH y/o COOH); lacas de poliuretano que se utilizan frecuentemente como sistemas de dos componentes y contienen poliisocianatos bloqueados o no bloqueados y compuestos polihidroxílicos; lacas de resina de silicona, de urea, de melamina y lacas de resina fenólica; y también poliarilatos, poliamidas, poliéteres, poliimidas y policarbonatos. También es posible utilizar combinaciones de estas lacas o de estos polímeros. También siempre es posible usar los precursores, por ejemplo, los monómeros de los polímeros u oligómeros mencionados.

Los sistemas aglutinantes preferidos son lacas de resina de poliuretano y lacas de resina poliepoxídica. El sistema aglutinante también incluye el agente de curado o el agente de reticulación empleado eventualmente.

Se da preferencia a un sistema aglutinante que no reaccione con los monómeros utilizados y, por tanto reaccione de forma independiente de la polimerización de los fotopolímeros.

Los polímeros u oligómeros orgánicos o precursores de los mismos utilizados preferidos, tales como monómeros, son poliepóxidos, polioles, poliisocianatos no bloqueados, o bloqueados en particular, poliésteres, poliaminas, poli(ácidos carboxílicos) o poli(anhídridos carboxílicos), conteniendo cada uno de los cuales dos o más grupos funcionales. Aquí, la expresión "poli" se refiere al grupo funcional y no al grado de polimerización. Por consiguiente, los polioles tienen dos o más grupos hidroxilo y puede ser en cada caso un monómero, oligómero o polímero (por ejemplo, un poliuretano). Los componentes específicos se ilustran a modo de ejemplo a continuación con la ayuda de sistemas aglutinantes preferidos.

El experto en la técnica puede usar sistemas aglutinantes conocidos basados en epóxido. Ejemplos de poliepóxidos son resinas de bisfenol A (por ejemplo, productos de la condensación de bisfenol A y epíclorhidrina), resinas de bisfenol F (por ejemplo, productos de la condensación de bisfenol F y epíclorhidrina), resinas epoxídicas alifáticas (por ejemplo, éteres de glicidilo de baja viscosidad), resinas epoxídicas cicloalifáticas y resinas epoxídicas heterocíclicas (por ejemplo, isocianurato de triglicidilo) o lacas de resina epoxídicas termoplásticas. Estos sistemas también incluyen el uso de "monómeros de expansión" (por ejemplo, espiroortocarbonatos o espiroortoésteres), que también se pueden formar *in situ*. Frecuentemente se mezclan resinas de poliepóxido con endurecedores para la formación de la lámina, con el fin de conseguir la reticulación. Los posibles endurecedores son compuestos orgánicos o inorgánicos que llevan hidrógeno reactivo y pueden reaccionar con grupos epóxido o hidroxilo. Ejemplos de endurecedores utilizados son poliaminas (por ejemplo, diaminas tales como etilendiamina, derivados de ciclohexamina), resinas de poliaminoamida, poliisocianatos, resinas sintéticas que contienen hidroxilo, tales como resinas de urea, resinas de melamina y resinas fenólicas, ácidos grasos y ácidos orgánicos que tienen dobles enlaces reactivos, como ácido acrílico o ácido metacrílico. Cuando se utiliza el endurecedor mencionado en último lugar, la reticulación puede efectuarse también por radiación de electrones.

Los poliisocianatos se utilizan, por ejemplo, para resinas de poliuretano. El poliisocianato puede tener dos o más grupos isocianato. Puede ser, por ejemplo, alifático, alicíclico, aromático o heterocíclico, monocíclico o policíclico.

Es posible el uso de poliisocianatos habituales, por ejemplo, poliisocianatos monoméricos, aductos de poliisocianato, poliisocianatos modificados o mezclas de los mismos. Estos son conocidos por el experto en la técnica y están disponibles comercialmente.

Los aductos de poliisocianato son, por ejemplo, aquellos que se emplean habitualmente como endurecedores para

lacas de uretano de dos componentes.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados son los diisocianatos conocidos a partir de la química del poliuretano, como por ejemplo, 1,3-diisocianatobenceno, diisocianato de 2,4-tolileno y 2,6-tolileno (TDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano y 2,4-difenilmetano (MDI), diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de para-fenilo, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de ciclohexilo, poli(isocianato de metilpolifenilo), diisocianato de 1,6-dodecametileno, 1,4-bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de pentametileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de trifenilmetano, así como poliisocianatos con peso molecular más alto, derivados de estos diisocianatos, por ejemplo, basados en isocianurato, uretodiona, alofanato y biuret.

- 5
- 10 Los isocianatos se pueden obtener bajo el nombre comercial de, por ejemplo, Desmodur y Baymidur (de Bayer), Caradate (de Shell), Tedimonx (de Enichem) y Lupranat (de BASF). Ejemplos de poliisocianatos monómeros que tienen más de dos grupos isocianato son 1,8-octanodiisocianato de 4-isocianatometilo y poliisocianatos aromáticos tales como triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano o poliisocianato de polifenilpolimetileno.

- 15 El poliisocianato puede utilizarse en forma bloqueada con el fin de evitar la aparición de una reacción rápida no controlada, y se vuelve reactivo sólo después del desbloqueo, por ejemplo, por calentamiento. El bloqueo de los isocianatos es un procedimiento conocido por los expertos en la técnica, para reducir reversiblemente la reactividad de los isocianatos. Posibles agentes de bloqueo para bloquear los isocianatos son todos los agentes de bloqueo habituales, tales como acetonoxima, ciclohexanoxima, metiletilcetoxima, acetofenoxima, benzofenoxima, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, malonato de etilo, acetoacetato de etilo, s-caprolactama, fenol o etanol.

- 20 Como componente de polioliol, es posible utilizar dialcoholes, trialcoholes o polialcoholes puros, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, o glicéridos de ácidos grasos parcialmente saponificados. Sin embargo, éstos generalmente se usan como base de partida para compuestos polihidroxílicos de peso molecular relativamente alto. Estos pueden ser, por ejemplo, polioles de poliéter más o menos ramificados producidos con ácidos dicarboxílicos (tipos de Desmophen[®]) o por adición de polioles de poliéter producidos con epóxidos (tipos U de Desmophen[®]). Otros ejemplos son resinas acrílicas hidroxifuncionales (tipos A de Desmophen).
- 25

- A partir de los poliisocianatos y los polioles, se pueden formar lacas de resina de poliuretano. Evidentemente, puede ser necesario, especialmente en el caso de poliisocianatos no bloqueados, mezclar los componentes poco antes de su uso. Los poliisocianatos también pueden reaccionar con compuestos que tienen otros grupos funcionales que contienen hidrógeno activo. Ejemplos de estos grupos son grupos tiol (-SH), grupos amino primarios o secundarios (-NHR', en donde R' puede ser, por ejemplo, H, alquilo, cicloalquilo, grupos arilo y grupos aralquilo y alcarilo correspondientes) o grupos carboxilo (-COOH). Productos de reacción formados en la reacción con isocianatos son uretanos (en el caso de hidroxilo y carboxilo), tiouretanos (en el caso de tiol) o ureas (en el caso de amina).
- 30

- Las poliamidas son productos de la condensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos o sus derivados, en donde se pueden utilizar compuestos alifáticos y/o aromáticos. Las poliamidas con unidades aromáticas son de particular interés con respecto a la estabilidad térmica. Las poliamidas, por ejemplo, policondensados de diaminas aromáticas tales como bencidina, 4,4-diaminofeniléter o 4,4'-bis(3-amino-fenoxi)difenilsulfona y ácidos tetracarboxílicos aromáticos o sus derivados, como por ejemplo dianhídrido 4,4'-benzofenonetetracarboxílico o dianhídrido piromelítico, y polibenzimidazoles, que son productos de la condensación de tetraminas aromáticas y ácidos dicarboxílicos o sus derivados, tienen también una estabilidad térmica elevada. En la composición de acuerdo con la invención, los monómeros correspondientes o productos de condensación de bajo peso molecular, se pueden utilizar en lugar de los plásticos mencionados.
- 35
- 40

- Los sistemas aglutinantes mencionados anteriormente son particularmente adecuados para composiciones de revestimiento. Sin embargo, también son adecuados como sistemas aglutinantes para masas de moldeado para la producción de cuerpos moldeados, en donde los cuerpos moldeados también incluyen láminas. Las resinas epoxídicas o las resinas de poliuretano, por ejemplo, también son adecuadas para la preparación de cuerpos moldeados.
- 45

Cuando se utilizan resinas epoxídicas, prácticamente no se observa ninguna contracción como resultado de la polimerización del monómero. Cuando se emplean resinas con autocurado, no es necesaria tampoco ninguna exposición para el curado de la matriz.

- 50 Sin embargo, el curado también puede estar asociado con la reacción de los monómeros que no han reaccionado en la formación de la estructura de gradiente.

En un desarrollo ventajoso, un material condensado inorgánico modificado orgánicamente, procedente de monómeros polimerizables o policondensables y/o silanos hidrolizables, que pueden incluir también grupos polimerizables y/o policondensables, también se puede utilizar como material de matriz curable. Tales composiciones son conocidas, por ejemplo, por el documento WO 03/058292, que se incorpora expresamente por referencia.

- 55 Además, la formación según la invención de las estructuras de gradiente también se puede aplicar a materiales compuestos. Para este fin, partículas según la invención de tamaño nanométrico que se pueden modificar eventualmente en la superficie, se pueden añadir a la composición. Dependiendo del material de las partículas de tamaño

- nanométrico, estas pueden conducir a un aumento o a una reducción del índice de refracción. Las nanopartículas pueden tener igualmente grupos superficiales polimerizables o policondensables. El procedimiento de acuerdo con la invención conduce a mejoras significativas también en estos materiales compuestos. La preparación y la modificación de la superficie de las partículas de tamaño nanométrico se conoce del documento WO 03/058292, que se incorpora expresamente por referencia. Dependiendo del tipo de realización, las partículas de tamaño nanométrico se pueden utilizar como componente de difusión, es decir, de forma análoga a los monómeros, o bien como componente de la matriz.
- Además, la invención se refiere a un elemento óptico con estructura de gradiente, en donde la estructura de gradiente se forma por un gradiente de índices de refracción, que contiene los siguientes componentes:
- (a) 4,9 - 98% en peso de uno o varios polímeros orgánicos,
- (b) 0,1 a 50% en peso de al menos un líquido iónico,
- (c) 0 a 5% en peso de uno o varios aditivos elegidos a partir de iniciadores de reticulación térmica o fotoquímica, agentes sensibilizadores, agentes humectantes, promotores de adhesión, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, compuestos fotocromáticos o termocromáticos.
- En un desarrollo ventajoso de la invención, el polímero o los polímeros se seleccionan entre el grupo que consiste en poli(ácido (met)acrílico) y sus derivados, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilonitrilos, poliestirenos y derivados de poliestireno, polialquenos, polialquenos halogenados, poli(acetato de vinilo), polivinilpirrolidona, polivinilcarbazol, poli((met)acrilatos de polietilenglicol), poli(di(met)acrilatos de polietilenglicol).
- El contenido en al menos un líquido iónico está ventajosamente en el intervalo de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 15 a 50% en peso, particularmente preferible de 20 a 40% en peso, muy particularmente preferible de 20 a 30% en peso.
- En otro desarrollo ventajoso, el elemento óptico contiene adicionalmente 0,1 a 98% en peso de uno o varios polímeros orgánicos, seleccionados entre el grupo que consiste en poli(acrilatos), polimetacrilatos, poliepóxidos, polivinilos, polietilenos o polietilenglicoles.
- En un desarrollo ventajoso adicional, el elemento óptico contiene adicionalmente 0,1 a 98% en peso de una matriz curada compuesta de polímeros y/o de material condensado de silanos hidrolizables, que también pueden tener grupos polimerizables y/o policondensables. Ejemplos de tales materiales condensados se pueden encontrar en el documento WO 03/058292, que se incorpora expresamente por referencia.
- En el caso de polímeros, se da preferencia a las lacas de resina de poliuretano y a las lacas de resina poliepoxídica.
- En un desarrollo ventajoso adicional, el elemento óptico contiene además partículas de tamaño nanométrico que eventualmente están modificadas en la superficie. Ejemplos de partículas adecuadas, que eventualmente están modificadas en la superficie, se pueden encontrar en el documento WO 03/058292, que se incorpora expresamente por referencia.
- Los componentes para preparar la composición, o un precursor de la misma, se pueden mezclar entre sí de cualquier manera o con cualquier orden.
- Para llevar a cabo el revestimiento, se seleccionan preferentemente sustratos adecuados para aplicaciones ópticas, por ejemplo, vidrio, cerámica, silicio, metal, materiales semiconductores o plásticos (preferiblemente transparentes), tales como PET, PE y PP. Un sustrato particularmente preferido es una lámina de plástico. El revestimiento se puede llevar a cabo por métodos convencionales, por ejemplo, mediante inmersión, inundación, revestimiento por cuchilla, colada, centrifugación, inyección, pintura, revestimiento por ranura, revestimiento por menisco, colada de lámina, hilado o pulverización. Para este fin son adecuados precursores de la composición líquidos de forma natural, en donde la viscosidad requerida se puede ajustar, por ejemplo, por adición o eliminación de disolvente(s). Alternativamente, la elección del líquido iónico o de la matriz curable utilizada eventualmente, puede influir en la viscosidad. Los espesores preferidos de la capa (de la capa terminada) son 0,2 a 300 μm , particularmente preferido es el intervalo de 0,2 a 100 μm .
- En esta forma, el material de lámina se puede almacenar temporalmente de forma enrollada, protegido de la luz, bajo condiciones de temperatura controlada (15 a 30°C). De este modo también se puede preparar una lámina de material compuesto. Las láminas con un revestimiento que tiene un gradiente de índices de refracción, sobre las que se ha laminado eventualmente una segunda lámina (lámina de material compuesto), son elementos ópticos preferidos de acuerdo con la invención.
- A continuación, se genera una diferencia de potencial en la composición tal y como se ha descrito anteriormente, de manera que se forma un gradiente de índices de refracción por difusión dirigida y polimerización o policondensación inducida local. La diferencia de potencial se genera preferiblemente por un proceso de exposición.
- Los procesos que se producen en la generación de una diferencia de potencial se explican a continuación para una

realización preferida.

Como resultado de una exposición local, los monómeros de la composición se polimerizan para formar polímeros. En este caso se pueden formar polímeros lineales y ramificados. De este modo se forma un gradiente de potencial químico para monómeros que todavía no se han polimerizado en la región adyacente no expuesta. Otros monómeros difunden desde esa región adyacente a la región expuesta. Este proceso puede ocurrir durante y después de la exposición y dura desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos, dependiendo de las condiciones de la exposición y la temperatura. De esta forma, se forma un gradiente de índices de refracción local por la diferencia del índice de refracción entre las diferentes regiones que tienen diferentes grados de polimerización.

Los precursores de la matriz curable añadidos eventualmente, se pueden curar antes de la aplicación de la diferencia de potencial, durante y también después de la aplicación de la diferencia de potencial, preferentemente después de la aplicación de la diferencia de potencial.

Los líquidos iónicos y/o los monómeros sin reaccionar también se pueden eliminar eventualmente después de la formación del gradiente de índices de refracción, por ejemplo, por lavado. Por tanto, también es posible producir estructuras ópticas en relieve usando estos sistemas. Estas estructuras también se pueden producir en combinación con estructuras de gradiente.

Resumiendo, el procedimiento de acuerdo con la invención permite la preparación de una manera económica y eficiente, de estructuras de gradiente que tienen gradientes de índices de refracción significativamente más nítidos. De este modo, es posible, por ejemplo, lograr una mejora significativa de las propiedades ópticas con el mismo espesor del material. La producción de tales sistemas se vuelve de este modo mucho más sencilla y menos costosa. Al mismo tiempo, también se puede lograr una gran variabilidad, por ejemplo, respecto a los monómeros utilizados, ya que las propiedades de los líquidos iónicos y/o la matriz se pueden adaptar con gran flexibilidad a las circunstancias deseadas.

El procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la preparación de elementos ópticos, con un gradiente de índices de refracción. Los elementos ópticos son adecuados, en particular, como aplicaciones holográficas, láminas de gestión de la luz, difusores, lentes planas con índice de gradiente, en la óptica de imagen, pantallas de visualización frontal, pantallas de visualización de cabeza baja, fibra óptica, especialmente en la tecnología óptica para noticias y transmisiones, y almacenamiento óptico de datos. Ejemplos de elementos ópticos que se pueden preparar son hologramas de seguridad, hologramas de imágenes, hologramas digitales para el almacenamiento de información, sistemas con componentes que procesan los frentes de onda luminosa, guías de onda plana, divisores de haz y lentes.

En una realización preferida de la invención para preparar un holograma de transmisión, un monómero de (met)acrilato modificado con un polímero, se mezcla con un líquido iónico (15 a 50% en peso) y un fotoiniciador (0,02 a 0,1% en peso) y se agita para formar una mezcla homogénea. La composición obtenida se aplica sobre una superficie de vidrio y se cubre con una segunda placa de vidrio. El espesor de la capa está en el intervalo de 0,5 a 5 μm . Con ayuda de la mezcla de dos ondas de un rayo láser que tiene una longitud de onda en el intervalo de 300 nm a 500 nm y una intensidad en el intervalo de 0,5 a 2 mW/m^2 , se producen hologramas de volumen modulados en fase, tanto como hologramas de transmisión como hologramas de reflexión. El tiempo de exposición está en el intervalo de 1 segundo a 10 minutos, preferiblemente de 1 a 10 segundos. Los hologramas de reflexión o transmisión obtenidos se distinguen por una estabilidad claramente superior y un gradiente de índices de refracción significativamente más nítido, con un espesor igual de la capa. Además, se obtiene un holograma estable con un tiempo de exposición significativamente más corto.

En una realización preferida adicional de la invención para la preparación de un difusor, un monómero de (met)acrilato modificado con polímero se mezcla con un líquido iónico (15 a 50% en peso, preferiblemente entre 20 a 30% en peso), y un fotoiniciador (0,02 a 0,1% en peso) y se agita hasta formar una mezcla homogénea. La composición resultante se aplica sobre una máscara estampada con un patrón aleatorio transparente/oscuro con un tamaño de grano entre 1 μm y 20 μm y se cubre con una lámina de plástico como lámina protectora. El material compuesto de la lámina se alisa y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa, preferiblemente una lámpara UV, con una intensidad luminosa en el intervalo de 40 mW/cm^2 a 100 mW/cm^2 . El tiempo de exposición está en el intervalo de 10 segundos a 10 minutos. Después de la generación del gradiente de índices de refracción, se ilumina de nuevo, pero esta vez desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara, con el fin de polimerizar los monómeros sin reaccionar del fotopolímero.

En otra realización preferida adicional de la invención para la preparación de un difusor, se añade a la composición mencionada anteriormente, 5 a 30% en peso adicionales de un sistema aglutinante, preferiblemente una resina epóxida y un agente de reticulación.

También en este ejemplo, los difusores obtenidos tienen una dependencia angular de la transmisión significativamente mejorada, con el mismo espesor de la capa.

Otros detalles y características se pondrán de manifiesto a partir de la siguiente descripción de ejemplos de realizaciones preferidas junto con las reivindicaciones dependientes. En este sentido, las características respectivas se

pueden efectuar solas o varias en combinación. Las posibles formas de conseguir el objeto no se limitan a los ejemplos de las realizaciones.

Así, por ejemplo, los intervalos indicados siempre abarcan todos los valores intermedios que no se mencionan y todos los subintervalos concebibles.

5 Preparación de un holograma de transmisión

Ejemplo de Referencia 1

El monómero de metacrilato de polietilenglicol (2,0 g) (Sigma-Aldrich Co.) y el iniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd) se agitaron a temperatura ambiente en un recipiente de reacción durante 5 minutos con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, se recubre una superficie de vidrio con el material sensible a la luz y el recubrimiento (espesor: 1,5 μm) se cubre con una segunda placa de vidrio. Por medio de la mezcla de dos ondas se obtienen hologramas de volumen modulados en fase, como hologramas de transmisión. El rayo láser de un láser de iones de argón que tiene una intensidad en el intervalo de 0,5 a 2 mW/m^2 y una longitud de onda de 351 nm, se enfoca a un diámetro de aproximadamente 0,5 mm y se divide con un divisor de haz en dos haces que tienen la misma intensidad. La interferencia entre estos dos haces conduce a un cambio espacialmente periódico en la intensidad de la luz.

Ejemplo 2

El monómero de metacrilato de polietilenglicol (2,0 g) (Sigma-Aldrich Co.), [BMIM]BF₄ (0,5 g), preparado tal y como describen Creary et al. 2005, y el iniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd) se agitaron a temperatura ambiente en un recipiente de reacción, durante 5 minutos con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, una superficie de vidrio se recubre con el material sensible a la luz y el recubrimiento (espesor: 1,5 μm) se cubre con una segunda placa de vidrio. Por medio de la mezcla de dos ondas se obtienen hologramas de volumen modulados en fase, como hologramas de transmisión. El rayo láser de un láser de iones de argón que tiene una intensidad en el intervalo de 0,5 a 2 mW/m^2 y una longitud de onda de 351 nm, se enfoca a un diámetro de aproximadamente 0,5 mm y se divide con un divisor de haz en dos haces que tienen la misma intensidad. La interferencia entre estos dos haces conduce a un cambio espacialmente periódico en la intensidad de la luz.

La estructura de gradiente formada se mide utilizando un láser de He-Ne que tiene una longitud de onda de 633 nm como referencia. La luz producida a través de la rejilla se midió utilizando un amplificador "lock-in" M 850. El holograma de transmisión producido tiene una modulación del índice de refracción de 0,01 (633 nm).

30 Preparación de láminas de material compuesto de fotopolímero difusoras de luz (difusores)

Ejemplo 3

Metacrilato de polietilenglicol (4,0 g) (Sigma-Aldrich Co.), [BMIM]BF₄ (1,0 g), preparado como en el Ejemplo 1, y el fotoiniciador Irgacure 184 (0,2 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd), se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, la composición se aplica sobre una máscara que tiene un patrón aleatorio transparente/oscuro con una escala de unas pocas micras (espesor: 75 μm) y se cubre con una lámina de PET (espesor: 75 μm) como lámina protectora. El espesor de la capa se determina con una lámina de PET que tiene un espesor de 75 μm colocada sobre la máscara como limitación del área de recubrimiento. La lámina de material compuesto se alisa con un rodillo y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa (lámpara UV de Oriel, 1000 W, 58 mW/cm^2) durante 30 segundos. A continuación, se ilumina de nuevo durante 30 segundos utilizando la misma fuente luminosa, pero desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara. Se obtiene un difusor que tiene excelentes propiedades de difusión y una transmisión elevada.

Ejemplo 4

Metacrilato de polietilenglicol (4,0 g) (Sigma-Aldrich Co.), [BMIM]BF₄ (2,0 g), preparado como en el Ejemplo 1, resina epoxídica (0,8 g de EpoxyL L20, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH), agente reticulante (0,2 g, VE 3261, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina) y el fotoiniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd), se agitaron a temperatura ambiente durante 28 horas, con un agitador magnético hasta formar una composición homogénea. A continuación, la composición se aplica sobre una máscara que tiene un patrón aleatorio transparente/oscuro con una escala de unas pocas micras (espesor: 75 μm) y se cubre con una lámina de PET (espesor: 75 μm) como lámina protectora. El espesor de la capa se determina con una lámina de PET que tiene un espesor de 75 μm colocada sobre la máscara como limitación del área de recubrimiento. La lámina de material compuesto se alisa y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa (lámpara UV de Oriel, 1000 W, 58 mW/cm^2) durante 30 segundos. A continuación, se ilumina de nuevo durante 30 segundos utilizando la misma fuente luminosa, pero desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara. Se obtiene un difusor que tiene excelentes propiedades de difusión y una transmisión elevada.

55 Ejemplo 5

5 Dimetacrilato de trietilenglicol (3,4 g) (Sigma-Aldrich Co.), [BMIM]BF₄ (1,0 g), preparado como en el Ejemplo 1, resina epoxídica (0,4 g de EpoxyL L20, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, bisfenol-A-resina de epíclorhidrina y bisfenol F-resina de epíclorhidrina), agente reticulante (0,1 g, VE 3261, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH), y el fotoiniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd), se agitaron a temperatura ambiente durante 28 horas con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, la composición se aplica sobre una máscara que tiene un patrón aleatorio transparente/oscuro con una escala de unas pocas micras (espesor: 75 µm) y se cubre con una lámina de PET (espesor: 75 µm) como película protectora. El espesor de la capa se determina con una película de PET que tiene un espesor de 75 µm colocada sobre la máscara como limitación del área de recubrimiento. La película de material compuesto se alisa y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa (lámpara UV de Oriel, 1000 W, 58 mW/cm²) durante 30 segundos. A continuación, se ilumina de nuevo durante 30 segundos utilizando la misma fuente luminosa, pero desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara. Se obtiene un difusor que tiene excelentes propiedades de difusión y una transmisión elevada.

Ejemplo de Referencia 6

15 Metacrilato de polietilenglicol (3,5 g) (Sigma-Aldrich Co.) y el fotoiniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd) se agitaron a temperatura ambiente durante 5 minutos con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, la composición se aplica sobre una máscara que tiene un patrón aleatorio transparente/oscuro con una escala de unas pocas micras (espesor: 75 µm) y se cubre con una lámina de PET (espesor: 75 µm) como película protectora. El espesor de la capa se determina con una película de PET que tiene un espesor de 75 µm colocada sobre la máscara como limitación del área de recubrimiento. La película de material compuesto se alisa y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa (lámpara UV de Oriel, 1000 W, 58 mW/cm²) durante 30 segundos. A continuación, se ilumina de nuevo durante 30 segundos utilizando la misma fuente luminosa, pero desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara. Se obtiene un difusor como Ejemplo de Referencia.

Ejemplo de Referencia 7

25 Metacrilato de polietilenglicol (3,4 g) (Sigma-Aldrich Co.), resina epoxídica (0,4 g de EpoxyL L20, R & G Faserverbundwerkstoffe GmbH), agente de reticulación (0,1 g, VE 3261, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) y fotoiniciador Irgacure 184 (0,1 g, Ciba Specialty Chemicals (Pty) Ltd) se agitaron a temperatura ambiente durante 24 horas con un agitador magnético, hasta formar una composición homogénea. A continuación, la composición se aplica sobre una máscara que tiene un patrón aleatorio transparente/oscuro con una escala de unas pocas micras (espesor: 75 µm) y se cubre con una lámina de PET (espesor: 75 µm) como película protectora. El espesor de la capa se determina con una película de PET que tiene un espesor de 75 µm colocada sobre la máscara como limitación del área de recubrimiento. La película de material compuesto se alisa y se ilumina a través de la máscara con una fuente luminosa (lámpara UV de Oriel, 1000 W, 58 mW/cm²) durante 30 segundos. A continuación, se ilumina de nuevo durante 30 segundos utilizando la misma fuente luminosa, pero desde el lado opuesto, es decir, no a través de la máscara. Se obtiene un difusor como Ejemplo de Referencia.

Breve descripción de las Figuras

Fig. 1 Intensidad del holograma de transmisión del Ejemplo de Referencia 1, después de diferentes tiempos de exposición;

Fig. 2 Intensidad del holograma de transmisión del Ejemplo 2, después de diversos tiempos de exposición;

40 Fig. 3 Micrografía óptica de la estructura de gradiente preparada en el Ejemplo 2;

Fig. 4 Perfil óptico de los difusores producidos.

La Fig. 1 y la Fig. 2 muestran la intensidad medida del haz de referencia a 633 nm del holograma de transmisión del Ejemplo de Referencia 1 y del Ejemplo 2, después de tiempos de exposición diferentes. El tiempo de exposición se controló por medio de un obturador electrónico.

45 En comparación con la composición sin el líquido iónico, se mejora significativamente la calidad de la rejilla formada. No sólo se forma en un tiempo más corto, sino que también es más regular y más estable.

La Fig. 3 muestra una fotografía ampliada de la rejilla de difracción del Ejemplo 2, tomada utilizando un microscopio óptico.

50 La Fig. 4 muestra una medición de la dependencia del ángulo de la transmisión directa del difusor con luz policromática de los Ejemplos 3-5 y los Ejemplos de Referencia 6 y 7. Se observa claramente una mejora en las propiedades ópticas alcanzada mediante el procedimiento de la invención.

Lista de la bibliografía citada:

US 5.552.261

- US 5.529.473
US 3.658.526
US 4.959.284
US 4.942.112
5 US 5.013.632
US 5.098.803
US 6.482.551
US 5.453.340
US 2003/0157414
10 US 2005/0231773
US 7.022.392
US 6.969.578
US 6.268.089
US 7.163.769
15 US 2005/0101698
WO 03/058292
"Ionic Liquids in Synthesis", P. Wasserscheid, T. Welton, compiladores, Wiley-VCH, Weiheim, 2003.
P. Kubisa, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2005, 43, 4675-4683.
N. Winterton, J. Mater. Chem., 2006, 16, 4281-4293.
20 K. Hong, H. Zhang, J. M. Mays, A. E. Visser, C. S. Brazel, J. H. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, Chem. Commun., 2002, 1368-1369.
H. Zhang, K. Hong, J. W. Mays, Macromolecules, 2002, 35, 5738-5741.
V. Strehmel, A. Laschewsky, H. Wetzel, E. Görnitz, Macromolecules, 2006, 39, 923-930.
H. Kogelnik, "Coupled wave theory for thick hologram gratings", Bell Syst. Tech. J., 1969, 48, 2909-2947.
25 X. Creary, E. D. Willis, Organic Synthesis, 2005, 82, 166.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar elementos ópticos con estructura de gradiente, en particular para aplicaciones holográficas, en el que la estructura de gradiente se forma a través de un gradiente de índices de refracción con las siguientes etapas:
 - 5 (a) preparar una composición que comprende uno o varios monómeros orgánicos polimerizables o policondensables y al menos un líquido iónico;
 - (b) generar una diferencia de potencial para la difusión dirigida de los monómeros con formación de un gradiente de índices de refracción mediante la inducción de una polimerización local o una policondensación local.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la diferencia de potencial se genera por exposición, preferiblemente con luz UV o luz de láser o por radiación electrónica.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la diferencia de potencial se genera por técnicas holográficas o litográficas.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el monómero orgánico polimerizable o policondensable o los monómeros orgánicos polimerizables o policondensables se seleccionan a partir del grupo que contiene ácido (met)acrílico y derivados, ésteres (met)acrílicos y derivados, (met)acrilnitrilos, estirenos y derivados de estireno, alquenos, alquenos halogenados, acetato de vinilo, vinilpirrolidona o vinilcarbazol.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los cationes del líquido iónico o de los líquidos iónicos se seleccionan a partir del grupo de cationes de amonio, fosfonio, uronio, tiouronio, cationes de guanidinio o heterocíclicos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los aniones del líquido iónico o de los líquidos iónicos se seleccionan a partir del grupo de halogenuros, acetatos, aluminatos, fosfatos, fosfinatos, boratos, sulfatos, sulfonatos, imidas, amidas o cianatos.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición contiene de 0,1 a 98% en peso de un material de matriz curable compuesto de monómeros y/o oligómeros y/o prepolímeros orgánicos polimerizables y/o policondensables, o precursores del material de matriz curable.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el material de matriz curable se prepara a partir de monómeros polimerizables y/o policondensables y/o silanos hidrolizables que pueden presentar también grupos polimerizables y/o policondensables.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el material de matriz curable se selecciona a partir del grupo que contiene lacas de resina de poliuretano y lacas de resina poliepoxicida.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque la composición se moldea en un cuerpo moldeado o se aplica sobre un sustrato y se cura térmica y/o fotoquímicamente antes de la formación del gradiente de índices de refracción.
- 35 11. Elemento óptico con estructura de gradiente, en donde la estructura de gradiente se forma a través de un gradiente de índices de refracción que comprende los siguientes componentes:
 - 40 (a) 4,9 a 98% en peso de uno o varios polímeros orgánicos seleccionados entre el grupo que contiene poli(ácido (met)acrílico) y derivados, poli(met)acrilatos, poli(met)acrilnitrilos, poliestirenos o derivados de poliestireno, polialquenos, polialquenos halogenados, poli(acetato de vinilo), polivinilpirrolidona, polivinilcarbazol, poli((met)acrilatos de polietilenglicol), poli(di(met)acrilatos de polietilenglicol).
 - (b) 0,1 a 50% en peso de al menos un líquido iónico,
 - (c) 0 a 5% en peso de uno o varios aditivos seleccionados a partir de iniciadores de la reticulación térmica o fotoquímica, agentes sensibilizantes, agentes humectantes, agentes aglutinantes, agentes de nivelación, antioxidantes, estabilizantes, colorantes, compuestos fotocromicos o termocromicos.
- 45 12. Elemento óptico de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el elemento óptico comprende un material de matriz de un polímero y/o un material condensado de uno o varios compuestos inorgánicos modificados orgánicamente, hidrolizables.
- 50 13. Elemento óptico de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque la matriz curable contiene polímeros seleccionados a partir del grupo que contiene lacas de resina de poliuretano y lacas de resina poliepoxicida.

14. Uso de un elemento óptico con estructura de gradiente para aplicaciones holográficas, lentes planas con gradiente de índice en la óptica de formación de imágenes, láminas de gestión de la luz, difusores, pantallas de visualización frontal, pantallas de visualización de cabeza baja, fibras ópticas y almacenamiento de datos ópticos, obtenible por el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

5

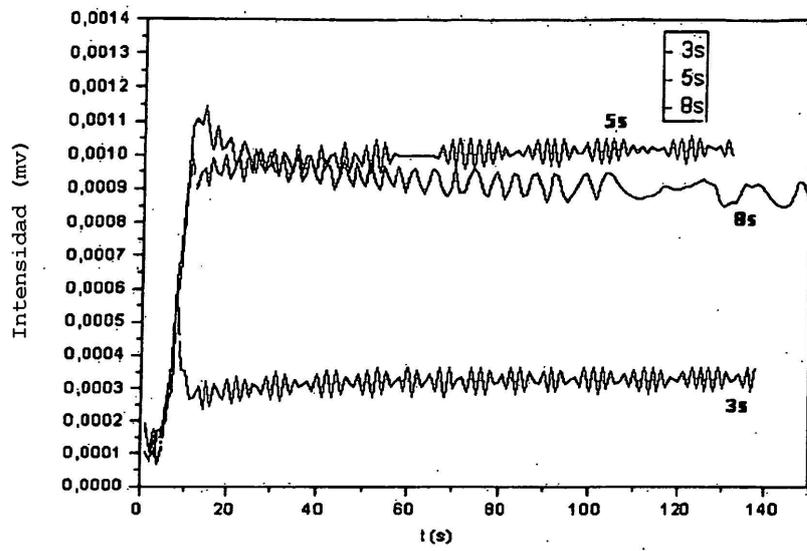


Fig 1

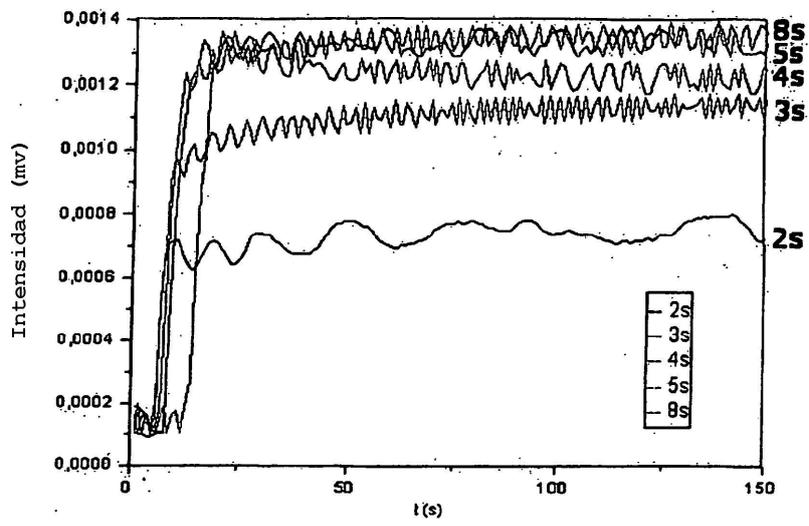


Fig 2

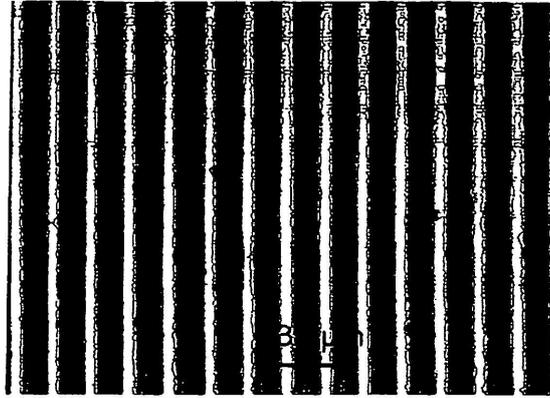


Fig 3

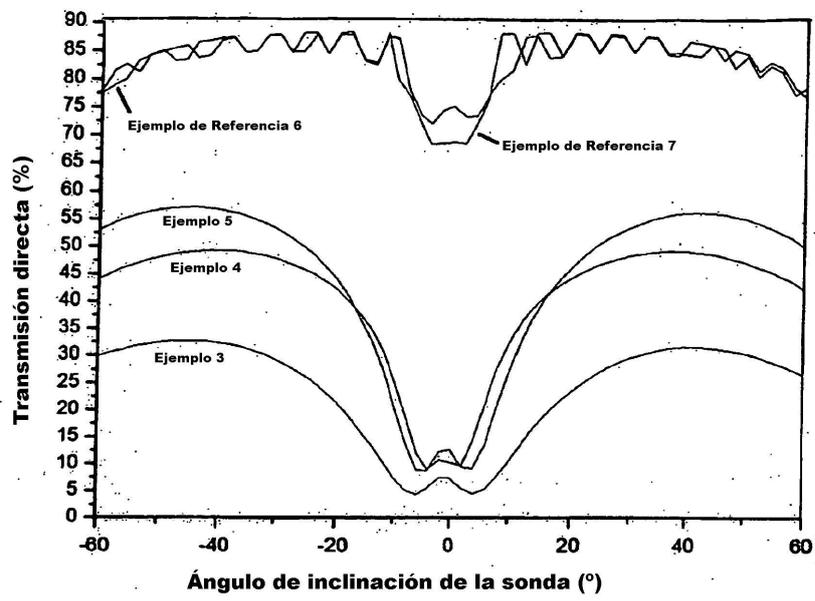


Fig 4