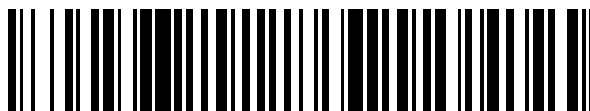


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 346**

51 Int. Cl.:

C08G 18/81	(2006.01)	C08G 18/78	(2006.01)
C08L 75/16	(2006.01)	C08J 7/04	(2006.01)
G03F 7/027	(2006.01)	C09D 175/08	(2006.01)
G03H 1/02	(2006.01)	G03F 7/00	(2006.01)
G11B 7/245	(2006.01)	G03F 7/035	(2006.01)
G11B 7/24	(2013.01)	G11B 7/253	(2013.01)
C08G 18/10	(2006.01)	B32B 27/00	(2006.01)
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/67	(2006.01)		
C08G 18/77	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2010 E 10702439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 2396358**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de fotopolímeros holográficos sobre láminas de polímero**

30 Prioridad:

12.02.2009 EP 09001952

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

09.04.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**HÖNEL, DENNIS;
WEISER, MARC-STEPHAN;
BRUDER, FRIEDRICH-KARL;
RÖLLE, THOMAS y
FÄCKE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 400 346 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

Procedimiento para la fabricación de fotopolímeros holográficos sobre láminas de polímero

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de novedosos fotopolímeros basados en composiciones de poliuretano a base de prepolímeros que son adecuados para la fabricación de medios holográficos, especialmente para la representación visual de imágenes.

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

Las formulaciones de polímero para la fabricación de medios holográficos se describieron, entre otros, en las solicitudes de patente no previamente publicadas EP 08017279.4, EP 08017277.8, EP 08017273.7, EP 08017275.2. En los documentos EP 08017277.8 y EP 08017273.7 se describen composiciones de poliuretano basadas en poliéter y basadas en prepolímero que en general son adecuadas para la fabricación de medios holográficos. En el documento EP 08017275.2 se describieron formulaciones de poliuretano con acrilatos especiales que son adecuadas para el grabado de hologramas. Además, en el documento EP 08017279.4 se describió por primera vez una construcción de lámina típica y la aplicación de distintas formulaciones de poliuretano como fotopolímero en el material compuesto de láminas.

La fabricación de aquellos medios holográficos como material compuesto de vidrio o láminas se realizó hasta ahora en el estado de la técnica en etapas individuales técnicas de procedimiento que no son adecuadas para una fabricación similar a producción en serie y adaptada a las necesidades.

Para la fabricación similar a producción en serie de aquellos materiales compuestos de láminas se usan unidades de recubrimiento de láminas que deben entenderse como proceso de bobina a bobina de funcionamiento en continuo. Por recubrimiento de láminas se entiende en general la aplicación de una sustancia líquida sobre un material de lámina en movimiento. Los procedimientos de recubrimiento se diferencian, entre otras cosas, según las propiedades de la capa que va a aplicarse (por ejemplo, viscosidad, tensión superficial, concentración de sólidos, etc.), el espesor de capa objetivo que va a aplicarse o la velocidad de producción.

Las unidades de recubrimiento de láminas que van a usarse para la producción están normalmente constituidas por:

- Un desbobinado de bobinas que garantiza la introducción del material de soporte (sustrato de lámina).
- Pretratamiento del material de recubrimiento: para el pretratamiento se usan unidades accesorias y recursos periféricos como, por ejemplo, equipos de disolución y unidades amasadoras, sistemas de pesada, distintos sistemas de bombeo, alimentaciones de sólidos automáticas, sistemas de medición del consumo, unidades de filtro, dispositivos de desgasificación y sistema de mezcla.
- Pretratamiento del material de soporte: como unidades de pretratamiento se usan en la industria de los recubrimientos sistemas de limpieza de bandas para la limpieza del material de soporte, unidades de ionización conocidas para el experto para la homogeneización de las cargas eléctricas que se encuentran sobre el material de soporte, tratamientos de plasma o corona. Además, se usan sistemas de control de bandas que están soportados por dispositivos como, por ejemplo, control de bordes de la banda y sistemas de almacenamiento de bandas.
- Sistema de aplicación para la aplicación de un material de recubrimiento: como sistemas de aplicación se usan en la industria de los recubrimientos diversos sistemas de aplicación con rasqueta y extensión, tolvas de recubrimiento y sistemas de aplicación con rodillo, como también para sistemas de aplicación de varias capas como, por ejemplo, procedimientos de cortina o en cascada.

Los dispositivos de recubrimiento que pueden usarse como, por ejemplo, recubridoras de cortina o en cascada o boquillas de ranura se han descrito en publicaciones anteriores, por ejemplo, (P. M. Schweizer, "Vordosierte Beschichtungsverfahren: Vorzüge und Anwendungen", Coating, edición 12/1998, página 462 - 465): así, Schweizer describe procedimientos de recubrimiento previamente dosificados que ya se desarrollaron en los años cincuenta, entre otros, en la industria fotográfica. En estos procedimientos, la distribución de líquidos se realiza en dirección transversal al material de soporte mediante una distribución de presión homogénea dentro de una boquilla. Estos procedimientos se usan para productos de una sola capa, como también para productos de varias capas (boquilla

de ranura ≤ 3 , procedimiento en cascada y de cortina > 10). En el procedimiento de ranura y en cascada, la boquilla sólo está separada del material de soporte por un hueco muy estrecho. En el procedimiento de cortina, la boquilla se encuentra separada varios centímetros del material de soporte, de manera que la distribución de líquidos está sustancialmente desacoplada del proceso de recubrimiento.

5 Además, se usan todos los sistemas de aplicación con rodillo comunes que se diferencian en especial por la disposición, las realizaciones y el número de rodillos. A este respecto, el material de recubrimiento que va a aplicarse puede guardarse para la dosificación o en una cubeta o en el hueco entre dos rodillos dispuestos horizontalmente. En todos los casos, el número de revoluciones de los rodillos mojados, la naturaleza (reticulación, bruñido) de los rodillos, la viscosidad y la tensión superficial influyen en el espesor de capa que va a aplicarse, en
10 relación con la velocidad del sustrato. Adicionalmente, a velocidades del sustrato crecientes se usan más rodillos que provocan otra extensión del material de recubrimiento mediante números de revoluciones diferentemente adaptados de los rodillos y una distancia de hueco definida entre dos rodillos. El último rodillo en el sistema está a una distancia muy pequeña del material de soporte y, por tanto, el material de recubrimiento se presiona contra el material de soporte o en contracorriente o en paralelo. El número de revoluciones del rodillo, distancia del hueco,
15 velocidad del material de soporte y la viscosidad son factores decisivos en el ajuste de los espesores de capa húmeda deseados.

Un sistema de aplicación de 5 ó 6 rodillos lo describe, por ejemplo, la empresa Maschinenfabrik Max Kroenert GmbH & Co. KG (M. Schmalz, N. Hansen, W. Neumann, "5- o 6-Walzen Beschichtungsverfahren", Coating, edición 10/2006, página 410-413). Los autores comparan en esta publicación las ventajas y desventajas de un sistema de
20 aplicación de 5 rodillos con respecto a 6 rodillos mediante un recubrimiento de silicona sin disolvente con siliconas térmicamente curables o curables por UV.

- Unidades secadoras: Para el secado del material de recubrimiento sobre el material de soporte se usan, entre otras, secadoras de aire caliente con aire previamente acondicionado térmicamente, fuentes de radiación de IR o aparatos de UV. Para el tratamiento posterior de los materiales de soporte recubiertos se
25 usan rodillos de enfriamiento, rodillos expansores, unidades contrapegadas, rodillos de calandrado, dispositivo de corte (como, por ejemplo, cortadora de bordes). Adicionalmente, los procesos mencionados también pueden usarse para sistemas que contienen disolvente y, por tanto, se equipan como una unidad a prueba de explosiones.
- Dispositivo de bobinado para bobinar el producto recubierto o lámina de soporte.
- Las etapas de proceso mencionadas se complementan adicionalmente en la industria de los recubrimientos con sistemas para el aseguramiento de la calidad como, por ejemplo, mediciones del espesor de capa, sistemas de control superficial óptico, mediciones de la concentración de humedad del aire o de disolvente y mediciones de la humedad residual de los productos.

35 Era objetivo de la presente invención pues proporcionar un procedimiento a escala industrial con el que pudieran producirse en forma de fabricación continua láminas de fotopolímero holográficas a partir de formulaciones de poliuretano basadas en prepolímero. A este respecto, el producto será un material compuesto de láminas de lámina de colada, fotopolímero y una lámina de cubrición.

Este objetivo se alcanzó mediante la combinación especial de distintas etapas de proceso en las que se usan bombas de dosificación forzada conocidas para el experto, desgasificadores a vacío, filtros de placas, mezcladoras
40 estáticas, boquillas de ranura o distintos sistemas de aplicación con rasqueta, desbobinadoras de una sola bobina, secadoras de aire, dispositivo de contrapegado en seco y un dispositivo de bobinado de una sola bobina. Especialmente, el dispositivo de recubrimiento como, por ejemplo, boquillas de ranura y sistemas de aplicación con rasqueta, son adecuados para la aplicación de materiales de recubrimiento líquidos, especialmente junto con formulaciones de fotopolímero, preferiblemente formulaciones de poliuretano basadas en prepolímero de las
45 siguientes composiciones, sobre materiales de soporte en movimiento, y destacan por una alta precisión en el espesor de capa de aplicación.

Es objetivo de la presente invención un procedimiento continuo para la fabricación de láminas de fotopolímero en el que una lámina de soporte se recubre según el principio de bobina a bobina con una formulación de fotopolímero que comprende

- 50 A) un componente de poliisocianato que contiene por lo menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO cuyos grupos NCO están unidos en esencia alifáticamente y que se basa en compuestos hidroxifuncionales con una funcionalidad OH de 1,6 a 2,05,

B) polioléteres reactivos con isocianato

C) acrilatos de uretano y/o metacrilatos de uretano con al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción superior a 1,50 a 405 nm, que por sí mismos están libres de grupos NCO y grupos OH

5 D) estabilizadores de radicales

E) fotoiniciadores basados en combinaciones de sales de borato y uno o varios colorantes con bandas de absorción que cubren al menos parcialmente el intervalo del espectro de 400 a 800 nm

F) dado el caso catalizadores

G) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

10 Otros objetos de la invención son láminas de fotopolímero que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención que son adecuadas para el grabado de hologramas visuales y su uso posterior como elementos ópticos, imágenes o para la representación o proyección de imágenes.

15 En el componente A) se usan prepolímeros que pueden obtenerse de modo y manera muy conocida para el experto mediante reacción de compuestos monoméricos, oligoméricos o poliisocianatos A1) con compuestos reactivos con isocianato A2) en estequiometría adecuada con uso opcional de catalizadores y disolventes. Prepolímeros preferidos son uretanos o alofanatos de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato, presentando los prepolímeros masas molares numéricas medias de 200 a 10000 g/mol y funcionalidades NCO de 1,9 a 5,0. Se prefieren especialmente uretanos y alofanatos difuncionales con funcionalidades superiores a 1,9 a 3,2 o de 3,9 a 4,2 con masas molares numéricas medias de 650 a 8200 g/mol fabricados a partir de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y polioles oligoméricos o poliméricos o sus mezclas discrecionales. Se prefieren muy especialmente uretanos con funcionalidades NCO de 1,9 a 2,1 y masas molares numéricas medias de 1900 a 4100 g/mol fabricados a partir de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y polioles y alofanatos oligoméricos o poliméricos con funcionalidades superiores a 2,0 a 3,2 o de 3,9 a 4,2 con masas molares numéricas medias de 1900 a 4100 g/mol fabricados a partir de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y polioles oligoméricos o poliméricos o sus mezclas discrecionales.

20 Como componente B) se usan polioléteres reactivos con isocianato que preferiblemente presentan de media por lo menos 1,5 grupos reactivos con isocianato por molécula. Compuestos preferidos del componente B) son poli(óxidos de propileno), poli(óxidos de etileno) y sus combinaciones en forma de copolímeros estadísticos o de bloques, así como copolímeros de bloques de óxido de propileno y/u óxido de etileno. A este respecto, la proporción de óxido de etileno referida al porcentaje en peso del producto total es preferiblemente inferior al 55 %, con especial preferencia o entre el 55 % y el 45 % o inferior al 30 %, y de manera muy especialmente preferida inferior al 10 %. Como compuestos muy especialmente preferidos del componente B) se usan polioléteres difuncionales basados en óxido de propileno y óxido de etileno con una proporción de óxido de etileno inferior al 10 por ciento en peso referido a la masa total del poliéter de base, y de una masa molar numérica media entre 2000 y 4200 g/mol. Los componentes A) y B) se usan en la fabricación de la formulación de fotopolímero en una relación de OH/NCO entre sí de normalmente 0,9 a 1,2, preferiblemente 0,95 a 1,05.

30 En el componente C) se usan preferiblemente acrilatos de uretano y/o metacrilatos de uretano con al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción superior a 1,50 a 405 nm. Por (met)acrilatos de uretano se entiende compuestos con al menos un grupo acrilato o metacrilato que disponen adicionalmente de al menos un enlace uretano. Compuestos especialmente preferidos que van a usarse como componente C) son acrilatos de uretano y metacrilatos de uretano basados en isocianatos aromáticos y acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, mono(met)acrilato de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilato de poli(óxido de alquileno) y mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona). En una forma de realización muy especialmente preferida, como componente C) se usan los productos de adición de triisocianatos aromáticos (de manera muy especialmente preferida tiofosfato de tris-(4-fenilisocianato) o trímeros de diisocianatos aromáticos como tolulendiisocianato) con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo. En otra forma de realización muy especialmente preferida, como componente C se usan productos de adición de 3-tiometil-fenilisocianato con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo.

50 Como compuestos del componente D) son adecuados inhibidores y antioxidantes. Se prefieren 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, fenotiazina, p-metoxifenol, 2-metoxi-p-hidroquinona y benzhidrol.

5 Como componente E) se usan uno o varios fotoiniciadores. Fotoiniciadores E) preferidos son mezclas de tetrahexilborato de tetrabutylamonio, trifenilhexilborato de tetrabutylamonio, tris-(3-fluorofenil)-hexilborato de tetrabutylamonio y tris-(3-cloro-4-metilfenil)-hexilborato de tetrabutylamonio (componente E1)) con colorantes como, por ejemplo, Astrazon Orange G, azul de metileno, nuevo azul de metileno, Azur A, pirilio I, safranina O, cianina, galocianina, verde Brilliant, cristal violeta, violeta de etilo y tionina (componente E2)). Se prefiere especialmente la combinación de cada uno de un colorante sensible al azul, sensible al verde, así como uno sensible al rojo (por ejemplo, Astrazon Orange G, violeta de etilo y nuevo azul de metileno) y una de las sales de borato previamente mencionadas.

10 Como compuestos del componente F) pueden usarse dado el caso uno o varios catalizadores. Se prefieren dilaurato de dibutylestano, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, dicarboxilato de dimetylestano, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclononano, diazabicycloundecano, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1,3,4,6,7,8-hexahidro-1-metil-2H-pirimido(1,2-a)pirimidina.

15 Evidentemente, dado el caso pueden usarse otros aditivos G). A este respecto puede tratarse, por ejemplo, de aditivos comunes en el sector de la tecnología de los barnices como disolventes, plastificantes, agentes nivelantes, antiespumantes o promotores de la adhesión. Como plastificantes se usan a este respecto preferiblemente líquidos con buenas propiedades de disolución, baja volatilidad y alta temperatura de ebullición. Como agentes nivelantes pueden usarse compuestos tensioactivos como, por ejemplo, polidimetilsiloxanos. También puede ser ventajoso usar al mismo tiempo varios aditivos de un tipo. Evidentemente también puede ser ventajoso usar aditivos de varios tipos.

20 Las formulaciones de fotopolímero descritas comprenden con especial preferencia:

18 al 30 % en peso del componente A)

35 al 57,37 % en peso del componente B)

20 al 35 % en peso del componente C)

0,02 al 0,1 % en peso de estabilizadores de radicales D)

25 1 al 1,5 % en peso de fotoiniciadores E1)

respectivamente 0,03 al 0,1 % en peso de tres colorantes E2) que están ajustados en el espectro de absorción a las longitudes de onda del láser roja, verde y azul

0,02 al 0,1 % en peso de catalizadores F)

3,5 al 5 % en peso de coadyuvantes y aditivos G).

30 En una forma de realización preferida, el proceso de recubrimiento de la lámina de soporte comprende las siguientes etapas individuales para el tratamiento de compuestos de fotopolímero previamente mencionados:

I. Transporte y dosificación, por una parte, del componente A) dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes E), F) y G), así como, por otra parte, separado del mismo, del componente B), dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes C), D), E), F) y G)

35 II. Desgasificación de las corrientes transportadas, dosificadas y dado el caso previamente mezcladas según I)

III. Filtración de la mezcla obtenida según II)

IV. Homogeneización de la mezcla obtenida según III)

V. Desbobinado y pretratamiento del material de soporte

40 VI. Recubrimiento del material de soporte con la mezcla obtenida según la etapa IV)

VII. Secado de la película recubierta según VI)

VIII. Contrapegado de la película recubierta obtenida según VII)

IX. Bobinado de la película contrapegada obtenida según VIII)

Para el transporte y la precisión necesaria en la dosificación (I) son adecuados todos los sistemas de bombeo

conocidos para el experto que transportan en especial independientemente de la contrapresión, con pocas pulsaciones y de forma precisa. En consecuencia se prefieren bomba de diafragma, bombas de engranajes, bombas de husillo excéntrico (bombas Mohn), bombas peristálticas y bombas de pistón. Se prefieren especialmente bombas de engranajes y bombas de husillo excéntrico (bombas Mohn).

- 5 Cantidades de dosificación preferidas dependen del dimensionado de la lámina de soporte que va a recubrirse, pero normalmente se encuentran en el intervalo de 2 ml/min a 2.000 ml/min, con especial preferencia en el intervalo de 2 ml/min a 500 ml/min.

10 En caso de que sea necesario también puede realizarse una desgasificación (II) de los componentes individuales o de la mezcla completa bajo una presión reducida de, por ejemplo, 1 mbar (0,1 kPa). Se prefiere una desgasificación, especialmente después de la adición del componente A), para evitar la formación de burbujas por gases residuales o componentes fácilmente vaporizables en los fotopolímeros fabricados.

15 En la desgasificación se eliminan gases disueltos o componentes fácilmente vaporizables como disolventes fácilmente volátiles (por ejemplo, mediante aire ambiental introducido) de los fluidos y dado el caso el fluido que va a desgasificarse puede subsaturarse adicionalmente. Como desgasificadores industriales pueden usarse, entre otros, desgasificadores a vacío, desgasificadores de membrana, desgasificadores centrífugos, desgasificadores ultrasónicos y desgasificadores de capa fina y combinaciones de las tecnologías mencionadas.

20 La filtración (III) sirve para separar partículas sólidas del medio líquido y se usa especialmente como etapa de purificación para los componentes líquidos. En la industria de los recubrimientos se usan generalmente filtros multitubo y filtros de placas. Distribuciones de tamaños de partícula preferidas se encuentran entre 0,1 µm y 5 µm, las distribuciones de tamaños de partícula especialmente preferidas se encuentran en el intervalo de 0,2 µm y 1 µm.

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

A este respecto, las temperaturas ascienden a 0 a 100 °C, preferiblemente a 10 a 80 °C, con especial preferencia a 20 a 60 °C.

- 30 Antes de la mezcla del componente A), las mezclas de los componentes B) a G) pueden almacenarse dado el caso durante varios meses como producto intermedio estable durante el almacenamiento.

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

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

40 Las composiciones de poliuretano poseen inmediatamente después de la mezcla completa de todos los componentes viscosidades a 25 °C de normalmente 10 a 100000 mPas, preferiblemente 100 a 20000 mPas, con especial preferencia 200 a 10000 mPas, especialmente preferiblemente 500 a 5000 mPas, de manera que posean propiedades técnicas de procesamiento muy buenas incluso en forma sin disolvente. En disolución con disolventes adecuados pueden ajustarse viscosidades a 25 °C por debajo de 10000 mPas, preferiblemente por debajo de 2000 mPas, con especial preferencia por debajo de 500 mPas.

Han demostrado ser ventajosas las composiciones de poliuretano del tipo previamente mencionado que se curan con un contenido de catalizador (componente F) del 0,004 % en peso al 0,1 % en peso a 80 °C en menos de 6 minutos, se prefieren concentraciones entre el 0,01 % en peso y el 0,08 % en peso, se prefieren especialmente concentraciones entre el 0,04 % en peso y el 0,06 % en peso.

- 50 El desbobinado (V) del material de soporte se realiza en procesos discontinuos con desbobinadoras de una sola bobina conocidas para el experto. En estos procesos discontinuos se usa una única bobina sin recubrir en el

5 dispositivo de desbobinado y se introduce en longitud completa al proceso de recubrimiento. Al final de la bobina, el proceso de recubrimiento se interrumpe y el material de soporte que acaba de recubrirse y bobinarse se extrae del proceso en la estación de bobinado y se embala específicamente para el producto. En el dispositivo de desbobinado se usa una nueva bobina sin recubrir y se sujeta con láminas adhesivas adecuadas con el extremo del material de soporte previamente producido. El proceso de recubrimiento puede continuar después de empezar el avance de la máquina del material de soporte.

10 En el recubrimiento continuo de materiales de soporte se usan desbobinadoras de varias bobinas que están dispuestas como desbobinadoras de disco giratorio o cruz giratoria. La transición crítica de un proceso discontinuo en el uso de una bobina de material de soporte sin recubrir a un proceso de recubrimiento continuo, sin interrumpir este proceso de recubrimiento, se realiza o con ayuda de un almacenador de banda o de un proceso de adhesión flotante conocido para el experto.

15 Un almacenador de banda sirve de reserva para la fase de parada en el cambio de bobina y la adhesión del desbobinado de bobinas. A este respecto, después de abastecerse el desbobinado de material, la velocidad de avance se eleva escalonadamente a un valor por encima de la velocidad de recubrimiento realmente óptima. Después de superarse la velocidad de recubrimiento, el almacenador de banda se llena con material de soporte hasta completitud. A continuación se adapta la velocidad de avance a la velocidad de recubrimiento real. Paralelamente, el segundo dispositivo de desbobinado de material se abastece en la desbobinadora de varias bobinas con otra bobina sin recubrir. Al final de la bobina previamente usada, la velocidad de avance se reduce inmediatamente fuertemente y se detiene. A este respecto, manteniendo la velocidad de recubrimiento, el almacenador de banda se vacía continuamente. Paralelamente, el principio de la bobina ya abastecida en la segunda desbobinadora de material se sujeta con materiales adhesivos correspondientemente adecuados al final de la bobina previamente usada. A continuación se inicia de nuevo la velocidad de avance y se eleva escalonadamente por encima de la velocidad de recubrimiento para volver a llenar de nuevo el almacenador de banda. Paralelamente, la desbobinadora de varias bobinas se gira 180° (en la forma de realización de disco giratorio o como cruz giratoria). Durante todo el transcurso del cambio de material, la velocidad de recubrimiento se mantiene constante mediante el control de procesos con ayuda de propulsiones auxiliares adicionales.

25 Para controlar el material de soporte en dirección transversal a la dirección de avance se usan unidades de guiado de la banda conocidas para el experto. A este respecto, la posición del borde de la banda se determina con ayuda de sensores ópticos como, por ejemplo, sensores de reflexión, sensores de luz de transmisión o sensores ultrasónicos y se corrige mecánicamente con ayuda de sistemas de rodillos de control que están posicionados en un marco giratorio accionado.

30 En la limpieza del material de soporte se diferencia entre dos procedimientos de limpieza diferentes: la limpieza superficial con contacto y sin contacto. En el caso del procedimiento de limpieza con contacto se trata de cepillos de limpieza que están provistos de materiales de cepillado suaves especiales. La desventaja de este procedimiento es la aparición de perturbaciones en el material de soporte que pueden surgir por el contacto de los cepillos con el material de soporte. Correspondientemente deben adaptarse parámetros de proceso como velocidad de rotación, material de los cepillos y la distancia al material de soporte.

35 Los procedimientos sin contacto como, por ejemplo, unidades ionizadoras, canales de succión o soplantes de aire son correspondientemente procedimientos protectores del material. Estas unidades ionizadoras generan iones positivos y negativos que neutralizan las cargas superficiales sobre el material de soporte. De esta manera se evitan cargas estáticas sobre el material de soporte que conducen a la atracción de polvo y partículas del entorno. Opcionalmente, los sistemas de limpieza están provistos de canales de succión adicionales que transportan partículas de la superficie del material de soporte. Esto se soporta por el uso de una boquilla de chorro plano especialmente dispuesta que desprende y sopla polvo y partículas de la superficie con un fino chorro de aire a presión. Estas partículas también son transportadas por los canales de succión instalados y filtradas. Los procedimientos descritos para la limpieza de bandas pueden disponerse y combinarse en orden y posicionamiento discrecional.

40 Para mejorar las propiedades de adhesión de los materiales de soporte se usan sistemas de pretratamiento corona y de plasma conocidos para el experto. El material de soporte se expone a una descarga de alta tensión electrónica que se produce entre un rodillo de acero o aluminio conectado a tierra y pulido y un electrodo aislado estrechamente adyacente. A este respecto sólo se trata la cara orientada hacia el electrodo. A este respecto, electrodos corrientes se suministran con una corriente alterna de 10 a 20kV y una frecuencia entre 10 y 60 kHz con generadores de alta frecuencia.

45 Para la aplicación sobre un material de soporte (recubrimiento, VI) o en un molde son adecuados todos los procedimientos conocidos para el experto comunes respectivos como especialmente aplicación con rasqueta,

vertido, impresión, serigrafía, pulverización o impresión con chorro de tinta. Como procedimientos de recubrimiento de láminas son preferiblemente adecuados la aplicación con rasqueta y boquillas de ranura.

5 Para los procedimientos de recubrimiento descritos, las tensiones superficiales conocidas para el experto de las composiciones de poliuretano descritas se adaptan con ayuda de los aditivos descritos. A este respecto, tensiones superficiales preferidas se encuentran entre 10 mN/m y 50 mN/m, con especial preferencia de 20 mN/m a 40 mN/m.

Anchuras de recubrimiento preferidas se encuentran entre 100 mm y 3000 mm, se prefieren especialmente anchuras en el intervalo de 300 mm a 2000 mm.

10 Las velocidades del sustrato se encuentran preferiblemente en el intervalo de 0,2 m/min a 300 m/min. Velocidades de sustrato especialmente preferidas pueden encontrarse en el intervalo de 1,0 m/min a 50 m/min.

Espesores de capa seca aplicados para rasquetas y boquillas de ranura se encuentran preferiblemente en como máximo 200 µm, con especial preferencia en 3 µm a 100 µm, de manera muy especialmente preferida 15 µm a 60 µm.

15 El secado (VII) del sustrato recubierto se realiza preferiblemente a una temperatura de 30 °C a 180 °C, con especial preferencia de 40 °C a 120 °C, de manera muy especialmente preferida de 50 °C a 100 °C.

20 A este respecto, en una realización preferida, la dosificación de las sustancias de partida se realiza o mediante bombas de engranajes o de husillo excéntrico. Para la desgasificación de las sustancias de partida se usan desgasificadores centrífugos y para la filtración filtros de placas. La mezcla de los componentes individuales se realiza mediante una mezcladora estática con geometrías de mezcla correspondientemente diseñadas como, por ejemplo, longitud y diámetro. Como unidad de recubrimiento preferida se usa una boquilla de ranura. El material recubierto se seca mediante secadoras de aire con la temperatura del aire y contenido de humedad deseados durante un periodo de tiempo definido. La Figura 1 muestra una visión general de la combinación descrita de etapas de fabricación individuales de un sustrato recubierto.

25 Figura 1: Construcción esquemática de una instalación de recubrimiento típica, incluida la disposición del pretratamiento del material de recubrimiento (1-5), desarrollo esquemático del material de soporte (8 + 9), dispositivo de recubrimiento para aplicar sobre un material de soporte (6) y posterior proceso de secado (7).

Números de referencia en la Figura 1:

- 1 Recipiente de almacenamiento
- 2 Dispositivo dosificador
- 30 3 Desgasificación a vacío
- 4 Filtro
- 5 Mezcladora estática
- 6 Dispositivo de recubrimiento
- 7 Secadora
- 35 8 Recorrido de la banda
- 9 Contrapegado de producto

Mediante la combinación de las etapas de proceso descritas como se representa en la Figura 1 se alcanza una mayor precisión del espesor de capa en espesores de capa de fotopolímeros aplicados sobre materiales de soporte en movimiento.

40 Otro objeto de la presente invención es el artículo que se obtiene con la formulación de poliuretano basada en prepolímero descrita mediante el recubrimiento de un sustrato transparente.

45 A este respecto se trata de un producto fotosensible (intervalo de longitud de onda espectral 400 a 800 nm del espectro electromagnético) que presenta un material compuesto de láminas de al menos lámina de colada o material de soporte (sustrato), la capa de fotopolímero, que se fabrica a partir de la formulación descrita, así como una lámina de cubrición o de contrapegado. En el material compuesto de láminas pueden estar contenidas otras

láminas.

5 Materiales preferidos o materiales compuestos de materiales de la capa de soporte se basan en policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno), polietileno, polipropileno, acetato de celulosa, hidrato de celulosa, nitrato de celulosa, polímeros de cicloolefina, poliestireno, poliepóxidos, polisulfona, triacetato de celulosa (CTA), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral o polidiciclopentadieno o sus mezclas. Además, pueden usarse materiales compuestos de materiales como contrapegados de láminas o coextruidos como lámina de soporte. Ejemplos de materiales compuestos de materiales son láminas dúplex y tríplex construidas según uno de los esquemas A/B, A/B/A o A/B/C como PC/PET, PET/PC/PET y PC/TPU (TPU = poliuretano termoplástico). Como lámina de soporte se usa con especial preferencia PC y PET.

10 Se prefieren soportes transparentes que son ópticamente claros, es decir, no son opacos. La turbidez (inglés Haze) es medible mediante el valor de turbidez ("Haze"), que es inferior al 3,5 %, preferiblemente inferior al 1 %, con especial preferencia inferior al 0,3 %.

15 El valor de turbidez ("Haze") describe la proporción de luz transmitida que es dispersada hacia adelante por la muestra irradiada. Por tanto, es una medida de la opacidad o turbidez de materiales transparentes y cuantifica errores del material, partículas, faltas de homogeneidad o límites de fase cristalinos en el material o su superficie que interfieren con la visión clara. El procedimiento para la medición de la turbidez se describe en la norma ASTM D 1003.

20 El soporte presenta preferiblemente una birrefringencia no demasiado alta, es decir, normalmente un retardo óptico promedio de menos de 1000 nm, preferiblemente de menos de 700 nm, con especial preferencia de menos de 300 nm.

El retardo R es el producto matemático de la birrefringencia Δn y el espesor del soporte d. La medición automática y objetiva del retardo se realiza con un polarímetro formador de imágenes, por ejemplo, de la empresa ilis GmbH, modelo StainMatic® M3/M.

25 El retardo se mide en incidencia perpendicular. Los valores especificados para el soporte para el retardo son valores medios laterales.

El soporte tiene normalmente, incluidos eventuales recubrimientos por una o ambas caras, un espesor de 5 a 2000 μm , preferiblemente 8 a 300 μm , con especial preferencia 30 a 200 μm y especialmente 125 a 175 μm o 30 a 45 μm .

30 Adicionalmente a los constituyentes, el material compuesto de láminas puede presentar una o varias capas de cubrición sobre la capa de ftopolímero para proteger ésta de la suciedad e influencias medioambientales, Para esto pueden usarse láminas de plástico o sistemas compuestos de láminas, pero también barnices transparentes.

35 Como capas de cubrición se usan preferiblemente materiales de lámina análogamente a los materiales usados en la capa de soporte, teniendo estos un espesor de normalmente 5 a 200 μm , preferiblemente 8 a 125 μm , con especial preferencia 20 a 50 μm .

Se prefieren capas de cubrición con una superficie lo más lisa posible. Como medida vale la aspereza determinada según DIN EN ISO 4288 "Especificaciones geométricas del producto (GPS) - Calidad superficial..." (inglés "Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture...", condición de ensayo R3z anverso y reverso. Asperezas preferidas se encuentran en el intervalo inferior o igual a 2 μm , preferiblemente inferior o igual a 0,5 μm .

40 Como láminas de contrapegado se usan preferiblemente láminas de PE o PET de un espesor de 20 a 60 μm , con especial preferencia se usa una lámina de polietileno de 40 μm de espesor.

Pueden usarse otras capas protectoras, así, por ejemplo, un contrapegado inferior de la lámina de soporte.

45 Otro objetivo de la presente invención es el uso de los medios según la invención para el grabado de hologramas visuales, para la fabricación de elementos ópticos, imágenes, representaciones, así como un procedimiento para el grabado de hologramas usando composiciones de poliuretano según la invención y los medios o películas holográficas disponibles a partir de los mismos.

50 Con las láminas de ftopolímero esenciales según la invención pueden fabricarse hologramas para aplicaciones ópticas en el intervalo visible completo, así como en el intervalo UV cercano (300 - 800 nm) mediante procesos de exposición correspondientes. Los hologramas visuales comprenden todos los hologramas que pueden registrarse según procedimientos conocidos para el experto entre los cuales se encuentran, entre otros, hologramas en línea

(Gabor), hologramas fuera de eje ("Off-Axis"), hologramas de transferencia de apertura total ("Full-Aperture Transfer"), hologramas de transmisión de luz blanca ("hologramas de arco iris"), hologramas de Denisyuk, hologramas de reflexión fuera de eje ("Off-Axis"), hologramas iluminados en el borde ("Edge-Lit"), así como estereogramas holográficos, se prefieren hologramas de reflexión, hologramas de Denisyuk, hologramas de transmisión. Se prefieren elementos ópticos como lentes, espejos, espejos de desviación, filtros, deflectores, elementos de difracción, conductores de luz, guías de luz (guías de onda, de "waveguides"), discos de proyección y/o máscaras. Estos elementos ópticos muestran frecuentemente una selectividad de frecuencia dependiendo de cómo se expusieron los hologramas y de qué dimensiones tiene el holograma.

Además, mediante las láminas de fotopolímero esenciales según la invención también pueden producirse imágenes o representaciones holográficas como, por ejemplo, para retratos personales, representaciones biométricas en documentos de seguridad o en general de imágenes o estructuras de imágenes para publicidad, etiquetas de seguridad, protección de marcas, marcado de marcas, etiquetas, elementos de diseño, decoraciones, ilustraciones, abonos transporte, imágenes y similares, así como imágenes que pueden representar datos digitales, entre otras cosas, también en combinación con los productos previamente representados. Las imágenes holográficas pueden tener la impresión de una imagen tridimensional, pero también pueden representar secuencias de imágenes, películas cortas o varios objetos distintos dependiendo desde qué ángulo se exponga éste, con qué fuente de luz (también móvil), etc. Debido a esta variedad de posibilidades de diseño, los hologramas, especialmente los hologramas de volumen, representan una solución técnica atractiva para la aplicación anteriormente mencionada.

20 **Ejemplos:**

Sustancias de partida:

Desmodur® XP 2599 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, alofanato completo de hexanodiisocianato sobre Acclaim 4200, contenido de NCO: 5,6 - 6,4 %

25 Prepolímero 1 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, uretano de hexanodiisocianato y Acclaim 2200, contenido de NCO: 3,2 - 3,75 %

Poliol 1 (Acclaim® 4200) es un poli(óxido de propileno) de masa molar numérica media 4000 g/mol de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Poliol 2 (Acclaim® 4220 N) es un poli(óxido de propileno) rematado con óxido de etileno de masa molar numérica media 4000 g/mol de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

30 Poliol 3 (Acclaim® 2200) es un poli(óxido de propileno) de masa molar numérica media 2000 g/mol de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Acrilato de uretano 1 es un producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, acrilato de uretano basado en HEA y Desmodur® RFE.

35 Fomrez® UL28: Catalizador de uretanización, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estannano, producto comercial de la empresa Momentive Performance Chemicals, Wilton, CT, EE.UU. (usado como disolución al 10 % en N-etilpirrolidona).

CGI 909: Co-iniciador basado en borato de la empresa Ciba Inc., Basilea, Suiza.

Nuevo azul de metileno (sin cinc): Colorante de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania.

40 Violeta de etilo: Colorante de la empresa MP Biomedicals LLC, Solon, Ohio, EE.UU.

Astrazon Orange G: Colorante de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim, Alemania.

Byk 310: Aditivo de superficie basado en silicona de la empresa BYK-Chemie GmbH, Wesel, Alemania (disolución de aproximadamente el 25 % en xileno).

Medición de la eficiencia de difracción ED y contraste del índice de refracción Δn :

45 Los medios según la invención y comparativos fabricados en el marco de la parte experimental se comprobaron para sus propiedades holográficas mediante una disposición de medición según la Figura 7:

Figura 7: Geometría de un probador de medios holográficos a $\lambda = 633$ nm (láser de He-Ne) para escribir un

holograma de reflexión: E = espejo, O = obturador, FE = filtro espacial, LC = lente del colimador, $\lambda/2$ = placa de $\lambda/2$, DHP = divisor de haz sensible a la polarización, D = detector, I = iris, $\alpha = 21,8^\circ$ y $\beta = 41,8^\circ$ son los ángulos de incidencia de los haces coherentes medidos fuera de la muestra (del medio).

5 A este respecto, la lámina de contrapegado se desprende del material compuesto de láminas y el material de fotopolímero se lamina a continuación sobre vidrio de forma que la lámina de sustrato esté orientada hacia afuera.

10 El haz de un láser de He-Ne (longitud de onda de emisión 633 nm) se convirtió en un haz homogéneo paralelo con ayuda del filtro espacial (FE) y junto con la lente de colimación (LC). Las secciones transversales finales de la señal y el haz de referencia se fijan mediante el iris (I). El diámetro de la apertura del iris asciende a 4 mm. Los divisores de haz dependientes de la polarización (DHP) dividen el haz de láser en dos haces coherentes igualmente polarizados. La potencia del haz de referencia de 0,5 mW y la potencia del haz de señal a 0,65 mW se ajustaron mediante las plaquitas de $\lambda/2$. Las potencias se determinaron con los detectores semiconductores (D) con la muestra quitada. El ángulo de incidencia (α) del haz de referencia asciende a $21,8^\circ$, el ángulo de incidencia (β) del haz de señal asciende a $41,8^\circ$. En el sitio de la muestra (medio), el campo de interferencia de los dos haces coincidentes generó una red de líneas claras y oscuras que se encuentran perpendiculares a los bisectores de los dos haces que inciden sobre la muestra (holograma de reflexión). La distancia entre líneas en el medio asciende a ~ 225 nm (supuesto el índice de refracción del medio $\sim 1,49$).

Se escribieron hologramas en el medio de la siguiente forma:

20 Ambos obturadores (O) están abiertos durante el tiempo de exposición t. Después, con los obturadores (O) cerrados, el medio se deja 5 minutos de tiempo para la difusión de los monómeros de escritura todavía no polimerizados. Los hologramas escritos se leyeron ahora de la siguiente forma. El obturador del haz de señal permaneció cerrado. El obturador del haz de referencia se abrió. El iris del haz de referencia se cerró a un diámetro < 1 mm. Así se consiguió que para todos los ángulos de giro (Ω) del medio el haz siempre se encontrara completamente en el holograma previamente escrito. El plato giratorio cubrió ahora, controlado por ordenador, el intervalo de ángulos de $\Omega = 0^\circ$ a $\Omega = 20^\circ$ con una anchura de paso de ángulo de $0,05^\circ$. A cada ángulo aproximado, las potencias del haz transmitido en el orden cero se midieron mediante el detector D correspondiente y las potencias del haz difractado en el primer orden mediante el detector D. La eficiencia de difracción η se obtuvo en cada ángulo aproximado Ω como el cociente de:

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

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

30 Mediante el procedimiento anteriormente descrito se midió la curva de Bragg, que describe la eficiencia de difracción η en función del ángulo de rotación Ω del holograma escrito, y se guarda en un ordenador. Adicionalmente también se representó la intensidad transmitida en el orden cero contra el ángulo de rotación Ω y se guardó en un ordenador.

35 Se determinó la eficiencia de difracción máxima ($ED = \eta_{\text{máx}}$) del holograma, también su valor de pico. Eventualmente también debió modificarse la posición del detector del haz difractado para determinar este valor máximo.

40 El contraste del índice de refracción Δn y el espesor d de la capa de fotopolímero se determinó ahora mediante la teoría de ondas acopladas ("Coupled Wave Theorie") (véase; H. Kogelnik, The Bell System Technical Journal, volumen 48, noviembre de 1969, número 9, página 2909 - página 2947) en la curva de Bragg medida y el desarrollo del ángulo de la intensidad transmitida. El procedimiento se describe a continuación:

Según Kogelnik, para la curva de Bragg $\eta/(\Omega)$ de un holograma de reflexión es válido:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{1 - (\chi/\Phi)^2}{\sinh^2\left(\sqrt{\Phi^2 - \chi^2}\right)}}$$

con:

$$\Phi = \frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\Psi)}}$$

$$\chi = \Delta\theta \frac{2\pi \cdot \text{sen}(\alpha' - \Psi) \cdot d}{\Lambda \cdot \cos(\alpha' - 2\Psi) \cdot 2}$$

$$\Psi = \frac{\beta' - \alpha'}{2}$$

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

5 $n \cdot \text{sen}(\alpha') = \text{sen}(\alpha), n \cdot \text{sen}(\beta') = \text{sen}(\beta)$

$$\Delta\theta = -\Delta\Omega \cdot \sqrt{\frac{1 - \text{sen}^2(\alpha)}{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)}}$$

10 Φ es el espesor de red, χ es el parámetro de desajuste y ψ el ángulo de inclinación de la red del índice de refracción que se escribió. α' y β' se corresponden con los ángulos α y β en la escritura del holograma, pero en el medio. $\Delta\theta$ es el desajuste de ángulo medido en el medio, es decir, la desviación del ángulo α' . $\Delta\Omega$ es el desajuste de ángulo medido fuera del medio, es decir, la desviación del ángulo α . n es el índice de refracción medio del fotopolímero y se fijó en 1,504.

La eficiencia de difracción máxima ($ED = \eta_{\text{máx}}$) resulta entonces para $\chi = 0$, es decir, $\Delta\Omega = 0$, como:

$$ED = \tanh^2(\Phi) = \tanh^2\left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \sqrt{\cos(\alpha') \cdot \cos(\alpha' - 2\Psi)}}\right)$$

15 Los datos de medición de la eficiencia de difracción, la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida se representan como se muestra en la Figura 8 frente al ángulo de rotación centrado desplazamiento de $\Omega - \alpha$. Como, debido al encogimiento geométrico y al cambio del índice de refracción medio en la fotopolimerización, el ángulo al que se mide la ED se desvía de α , el eje x está centrado alrededor de este desplazamiento. El desplazamiento asciende normalmente a 0° a 2° .

20 Como la ED es conocida, la forma de la curva de Bragg teórica según Kogelnik sólo se determina por el espesor d de la capa de fotopolímero. Δn se corrige mediante la ED para el espesor d dado de forma que siempre coincidan la medición y la teoría de ED. d se adapta ahora hasta que las posiciones de ángulos de los primeros mínimos secundarios de la curva de Bragg teórica coincidan con las posiciones de ángulos de los primeros máximos secundarios de la intensidad transmitida y además coincidan la anchura total a media altura (FWHM) para la curva de Bragg teórica y la intensidad transmitida.

25 Como la dirección en la que un holograma de reflexión gira conjuntamente en la reconstrucción mediante un barrido de Δ , pero el detector para la luz difractada sólo puede registrar un intervalo de ángulos finito, la curva de Bragg de anchos hologramas (d pequeña) no se registra completamente en un barrido de Ω , sino sólo el intervalo central, con posicionamiento del detector adecuado. Por tanto, se recurre adicionalmente a la forma de la intensidad transmitida complementaria a la curva de Bragg para adaptar el espesor de capa d .

30 **Figura 8:** Representación de la curva de Bragg η según Kogelnik (línea discontinua), de la eficiencia de difracción medida (círculos sólidos) y de la potencia transmitida (línea continua negra) contra el desajuste de ángulo $\Delta\Omega$. Como, debido al encogimiento geométrico y al cambio del índice de refracción medio en la fotopolimerización, el ángulo al que se mide la ED se desvía de α , el eje x está centrado alrededor de este desplazamiento. El desplazamiento asciende normalmente a 0° a 2° .

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

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

Las potencias de los haces parciales se adaptaron de forma que la misma densidad de potencia se alcanzara en el medio a los ángulos usados α y β .

- 5 Alternativamente también se realizó una prueba equivalente a la construcción representada en la Figura 7 con un láser verde con la longitud de onda de emisión λ a vacío de 532 nm. A este respecto, $\alpha = 11,5^\circ$ y $\beta = 33,5^\circ$ y $P_\alpha = 1,84 \text{ mW}$ y $P_\beta = 2,16 \text{ mW}$.

El espesor de capa físico se determinó con interferómetros de luz blanca habituales en el comercio como, por ejemplo, el aparato medidor del espesor de capa FTM-Lite NIR de la empresa Ingenieurbüro Fuchs.

- 10 La determinación del espesor de capa se basa en principio en fenómenos de interferencia en capas delgadas. A este respecto se superponen ondas de luz que han sido reflejadas en dos interfaces de diferente densidad óptica. La superposición ininterrumpida de los haces parciales reflejados conduce ahora a iluminación y extinción periódica en el espectro de una fuente de radiación continua blanca (por ejemplo, lámpara halógena). El experto llama interferencia a esta superposición. Estos espectros de interferencia se miden y se evalúan matemáticamente.

Preparación del acrilato de uretano 1:

- 15 En un matraz redondo de 500 ml se dispusieron 0,1 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño (Desmorapid Z, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania), así como y 213,07 g de una disolución al 27 % de tiosfato de tris(p-isocianatofenilo) en acetato de etilo (Desmodur® RFE, producto de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y se calentó a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota 42,37 g de acrilato de 2-hidroxietilo y la mezcla se siguió manteniendo a 60 °C hasta que el contenido de isocianato se redujo a por debajo del 0,1 %. Luego se enfrió y el acetato de etilo se eliminó completamente a vacío. El producto se obtuvo como sólido semicristalino.
- 20

Ejemplo comparativo 1 (Fotopolímero, internamente HOEN 0076):

- 25 A 10,222 g del polioli 1 (componente B) se añadieron escalonadamente 5,00 g de acrilato de uretano 1 (componente C), luego 0,100 g de Fomrez® UL 28 (componente F) y 0,060 g de Byk 310 (componente G), y finalmente una disolución de 0,300 g de CGI 909, 0,010 g de azul de metileno nuevo, 0,010 g de violeta de etilo y 0,010 g de Astrazon Orange G (juntos el componente E) en 0,610 g de N-etilpirrolidona (componente G) en la oscuridad y se mezclaron de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se añadieron a 30 °C 3,678 g de Desmodur® XP 2599 (componente A) y se mezcló de nuevo. La masa líquida obtenida se aplicó luego sobre una lámina de policarbonato de 175 μm de espesor con una rasqueta aplicadora de película automáticamente accionada con una velocidad de aplicación de 3 mm/segundo y un hueco de rasqueta de 50 μm y se secó 4,5 minutos a 80 °C. Espesor de la película seca: 30 μm , Δn máximo: 0,012 (633 nm)
- 30

- 35 Para la fabricación continua según la invención de los materiales de lámina holográficos, el componente C, el componente D (que ya puede estar previamente disuelto en el componente C), así como dado el caso el componente G y F, se disuelven en el componente B, dado el caso a 60 °C, y se mezclan minuciosamente. Luego, el componente E en forma pura o en disolución diluida en NEP se pesa en la oscuridad o bajo iluminación adecuada y se mezcla de nuevo. Dado el caso se calienta como máximo 10 minutos a 60 °C en la estufa de secado. La mezcla obtenida puede desgasificarse con agitación a < 10 mbar (1 kPa).

- 40 El componente A también puede desgasificarse con agitación a < 10 mbar (1 kPa). A continuación, ambas formulaciones se dosifican continuamente y se mezclan mediante bombas de dosificación forzada mediante uno de los procedimientos de mezcla anteriormente mencionados. Después, la mezcla se aplica continuamente y homogéneamente sobre una lámina de soporte mediante una unidad de aplicación como, por ejemplo, una rasqueta o una boquilla de ranura.

Las láminas de soporte recubiertas se secan a aproximadamente 80 °C y a continuación se cubren con una de las capas de cubrición anteriormente mencionadas y se embalan en un embalaje impermeable a la luz.

- 45 El espesor d de la capa de fotopolímero resulta de los parámetros de recubrimiento conocidos para el experto del dispositivo de recubrimiento correspondiente.

Los siguientes ejemplos se mencionan para explicar el procedimiento según la invención, pero no se entenderán como limitantes. Siempre y cuando no se observe de otro modo, todos los datos en peso de los fotopolímeros se

refieren a porcentaje en peso.

Ejemplo 1 (Fotopolímero, internamente KOHC 178-07):

5 A 27,83 g del poliol 1 (componente B) se añadieron escalonadamente en la oscuridad 13,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), luego 0,275 g de Fomrez[®] UL 28 (componente F) y 0,165 g de Byk 310 (componente G), y finalmente una disolución de 0,825 g de CGI 909, 0,028 g de azul de metileno nuevo, 0,028 g de violeta de etilo y 0,028 g de Astrazon Orange G (juntos el componente E) en 1,678 g de N-etilpirrolidona (componente G) y se mezclaron de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se añadieron a 30 °C 10,395 g de Desmodur[®] XP 2599 (componente A) y se mezcló de nuevo. La masa líquida obtenida se aplicó luego sobre una lámina de policarbonato de 175 µm de espesor y se secó 4,5 minutos a 80 °C. Espesor de la película seca: 45 µm, Δn máximo: 0,016 (633 nm); 0,017 (532 nm).

Ejemplo 2 (Fotopolímero, internamente KOHC 246-05):

15 A 10,245 g del poliol 2 (componente B) se añadieron escalonadamente en la oscuridad 5,00 g de acrilato de uretano 1 (componente C), luego 0,100 g de Fomrez[®] UL 28 (componente F) y 0,060 g de Byk 310 (componente G), y finalmente una disolución de 0,300 g de CGI 909, 0,010 g de azul de metileno nuevo, 0,010 g de violeta de etilo y 0,010 g de Astrazon Orange G (juntos el componente E) en 0,610 g de N-etilpirrolidona (componente G) y se mezclaron de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se añadieron a 30 °C 3,655 g de Desmodur[®] XP 2599 (componente A) y se mezcló de nuevo. La masa líquida obtenida se aplicó luego sobre una lámina de policarbonato de 175 µm de espesor y se secó 4,5 minutos a 80 °C. Espesor de la película seca: 25 µm, Δn máximo: 0,012 (633 nm); 0,010 (532 nm).

Ejemplo 3 (Fotopolímero, internamente KOHC 173-02):

20 A 19,946 g del poliol 3 (componente B) se añadieron escalonadamente en la oscuridad 13,75 g de acrilato de uretano 1 (componente C), luego 0,275 g de Fomrez[®] UL 28 (componente F) y 0,165 g de Byk 310 (componente G), y finalmente una disolución de 0,825 g de CGI 909, 0,028 g de azul de metileno nuevo, 0,028 g de violeta de etilo y 0,028 g de Astrazon Orange G (juntos el componente E) en 1,678 g de N-etilpirrolidona (componente G) y se mezclaron de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se añadieron a 30 °C una mezcla de 6,467 g de Desmodur[®] XP 2599 y 11,812 g del prepolímero 1 (juntos el componente A) y se mezcló de nuevo. La masa líquida obtenida se aplicó luego sobre una lámina de policarbonato de 175 µm de espesor y se secó 4,5 minutos a 80 °C. Espesor de la película seca: 32 µm, Δn máximo: 0,016 (633 nm); 0,017 (532 nm).

Ejemplo 4 (Fotopolímero, internamente KOHC 227-07):

30 A 8,432 g del poliol 3 (componente B) se añadieron escalonadamente en la oscuridad 5,00 g de acrilato de uretano 1 (componente C), luego 0,100 g de Fomrez[®] UL 28 (componente F) y 0,060 g de Byk 310 (componente G), y finalmente una disolución de 0,300 g de CGI 909, 0,010 g de azul de metileno nuevo, 0,010 g de violeta de etilo y 0,010 g de Astrazon Orange G (juntos el componente E) en 0,610 g de N-etilpirrolidona (componente G) y se mezclaron de manera que se obtuvo una disolución clara. A continuación se añadieron a 30 °C 5,468 g de Desmodur[®] XP 2599 (componente A) y se mezcló de nuevo. La masa líquida obtenida se aplicó luego sobre una lámina de poli(tereftalato de etileno) de 36 µm de espesor y se secó 4,5 minutos a 80 °C. Espesor de la película seca: 30 µm, Δn máximo: 0,013 (633 nm); 0,014 (532 nm).

40 La Figura 2 muestra una distribución de espesores de capa topográfica con un dispositivo de recubrimiento de laboratorio convencional como, por ejemplo, marco de aplicación manual, aplicadores en espiral o un aplicador de película automáticamente accionado (Ejemplo comparativo 1). En este procedimiento, un volumen suficiente de material de recubrimiento se introduce antes del aplicador. A continuación, el aplicador se aplica manualmente sobre el material de soporte con una velocidad casi uniforme de manera que se forme una película uniforme sobre el material de soporte. Esto puede complementarse con un aplicador de película automáticamente accionado y, por tanto, optimizarse. Además, la calidad del recubrimiento de los procedimientos descritos se influye fuertemente por la elección de un sustrato adecuado. A este respecto se usan preferiblemente materiales de vidrio y de goma.

Figura 2: Distribución de espesores de capa en la fabricación con dispositivos de recubrimiento de laboratorio convencionales

50 Como se muestra en la Figura 3-7, mediante el recubrimiento con rodillos continuo representado en la Figura 1 puede conseguirse una mayor precisión del espesor de capa. La Tabla 1 muestra una compilación de los resultados obtenidos. La mejora de la distribución de los espesores de capa del Ejemplo 1 puede mostrarse inequívocamente en la reducción de la desviación estándar con el uso del recubrimiento con rodillos (Ejemplo 2-5). Además, las comparaciones de los espesores de capa mínimos y máximos medidos (véase Diferencia) muestran

5 una clara reducción de los anchos de banda de los espesores de capa alcanzados. Así se alcanzan recubrimientos más uniformes. El alcanzar una distribución de espesores de capa uniforme del fopolímero es importante para poder garantizar una luminosidad uniforme de los hologramas sobre una mayor superficie. Por tanto, como la luminosidad de los hologramas depende directamente de las eficiencias de difracción y de los anchos de banda del ángulo espectrales, también hay una influencia directa del espesor de capa mediante estos parámetros.

Tabla 1: Comparación de la evaluación de los espesores de capa

Número	Valor medio	Desviación estándar	Máximo	Mínimo	Diferencia
	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
Ejemplo comparativo 1	29,5	2,8	36	21	15
Ejemplo 1	46,6	1,2	49	44	5
Ejemplo 2	36,2	1,4	39	33	6
Ejemplo 3	31,8	1,4	34	28	6
Ejemplo 4	30,2	1,3	33	27	6

Figura 3-7: Distribución de espesores de capa optimizada en la fabricación con un recubrimiento con rodillos continuo

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento continuo para la fabricación de láminas de fotopolímero en el que una lámina de soporte se recubre, según el principio de bobina a bobina, con una formulación de fotopolímero que comprende
- 5 A) un componente de poliisocianato que contiene por lo menos un prepolímero de poliuretano terminado en NCO cuyos grupos NCO están unidos en esencia alifáticamente y que se basa en compuestos hidroxifuncionales con una funcionalidad OH de 1,6 a 2,05,
- B) polioléteres reactivos con isocianato
- C) acrilatos de uretano y/o metacrilatos de uretano con al menos una unidad estructural aromática y un índice de refracción superior a 1,50 a 405 nm, que por sí mismos están libres de grupos NCO y grupos OH
- 10 D) estabilizadores de radicales
- E) fotoiniciadores basados en combinaciones de sales de borato y uno o varios colorantes con bandas de absorción que cubren al menos parcialmente el intervalo del espectro de 400 a 800 nm
- F) dado el caso catalizadores
- G) dado el caso coadyuvantes y aditivos.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en A) se usan como prepolímeros uretanos o alofanatos de compuestos alifáticos con funcionalidad isocianato y compuestos oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato, presentando los prepolímeros masas molares numéricas medias de 200 a 10000 g/mol y funcionalidades NCO de 1,9 a 5,0.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en B) se usan polioléteres difuncionales basados en óxido de propileno y óxido de etileno con una proporción de óxido de etileno inferior al 10 por ciento en peso referido a la masa total del poliéter de base, y una masa molar numérica media entre 2000 y 4200 g/mol.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en C) se usan como acrilatos de uretano productos de adición de triisocianatos aromáticos o trímeros de diisocianatos aromáticos con acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxitulilo.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el mismo se recorren las siguientes etapas de proceso:
- I. Transporte y dosificación, por una parte, del componente A) dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes E), F) y G), así como, por otra parte, separado del mismo, del componente B), dado el caso mezclado con uno o varios de los componentes C), D), E), F) y G)
- 30 II. Desgasificación de las corrientes transportadas, dosificadas y dado el caso previamente mezcladas según I)
- III. Filtración de la mezcla obtenida según II)
- IV. Homogeneización de la mezcla obtenida según III)
- V. Desbobinado y pretratamiento del material de soporte
- 35 VI. Recubrimiento del material de soporte con la mezcla obtenida según la etapa IV)
- VII. Secado de la película recubierta según VI)
- VIII. Contrapegado de la película recubierta obtenida según VII)
- IX. Bobinado de la película contrapegada obtenida según VIII)
- 40 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la dosificación de las sustancias de partida en la etapa I) se realiza mediante bombas de engranajes o de husillo excéntrico, la desgasificación de las sustancias de partida en II) desgasificadores centrífugos, para la filtración en III) filtros de placas, la mezcla de los componentes individuales en IV) mediante mezcladoras estáticas, como unidad de recubrimiento en VI) una boquilla de ranura y el material recubierto en VII) se seca mediante secadoras de aire.

- 5 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como lámina de soporte se usa policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno), polietileno, polipropileno, acetato de celulosa, hidrato de celulosa, nitrato de celulosa, polímeros de cicloolefina, poliestireno, poliepóxidos, polisulfona, triacetato de celulosa (CTA), poliamida, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polivinilbutiral o polidiciclopentadieno o sus mezclas.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la lámina de soporte es ópticamente clara y presenta una turbidez medida como valor de turbidez ("Haze") inferior al 3,5 %.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la lámina de soporte presenta un retardo óptico medio inferior a 1000 nm.
- 10 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la lámina de soporte presenta un espesor de 5 a 2000 μm .
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque para el contrapegado se usan láminas de PE o PET de un espesor de 20 a 60 μm .
- 15 12.- Láminas de fotopolímero adecuadas para el grabado de hologramas visuales que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 13.- Uso de láminas de fotopolímero según la reivindicación 7 como elementos ópticos, imágenes o para la representación o proyección de imágenes.

Figura 1:

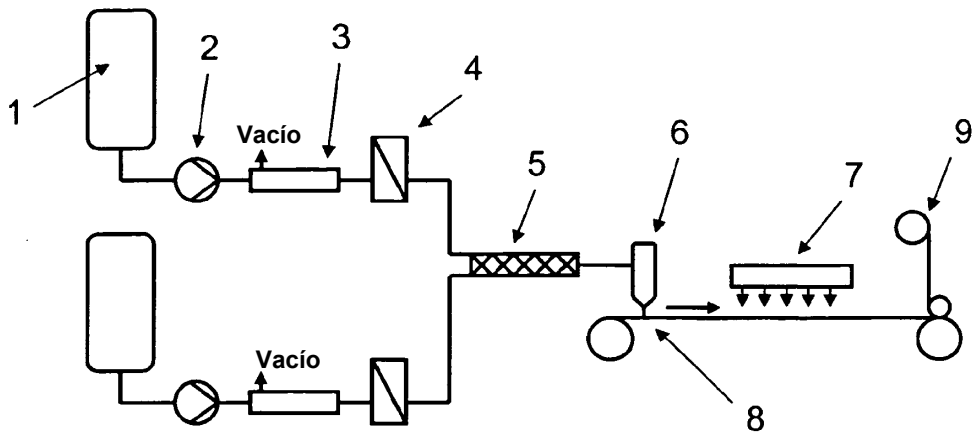


Figura 2:

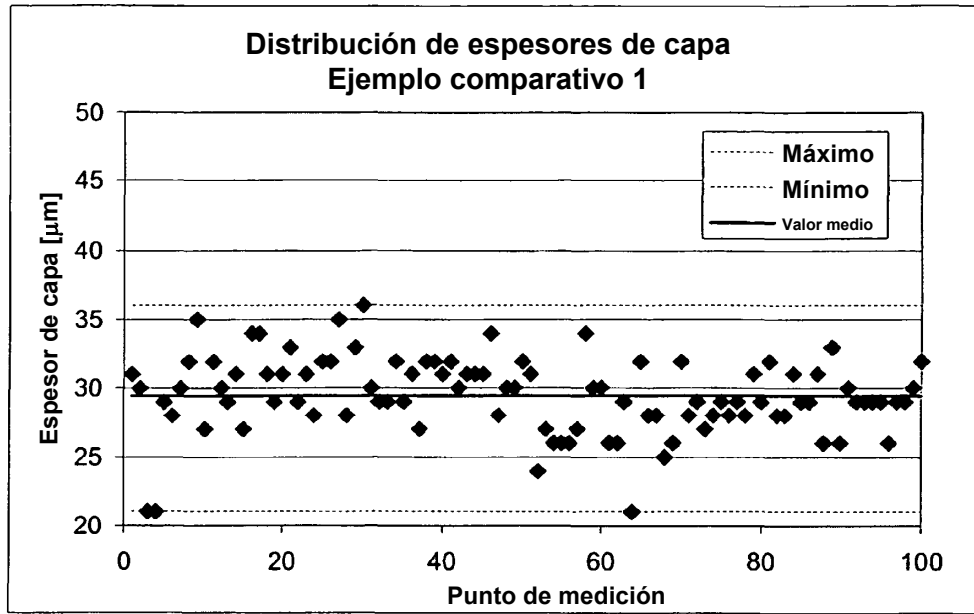


Figura 3:

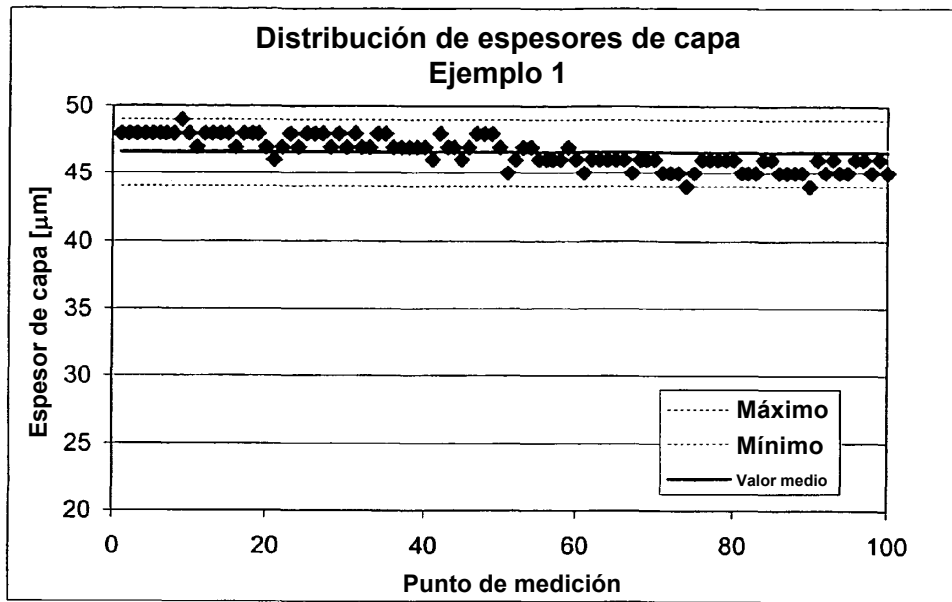


Figura 4:

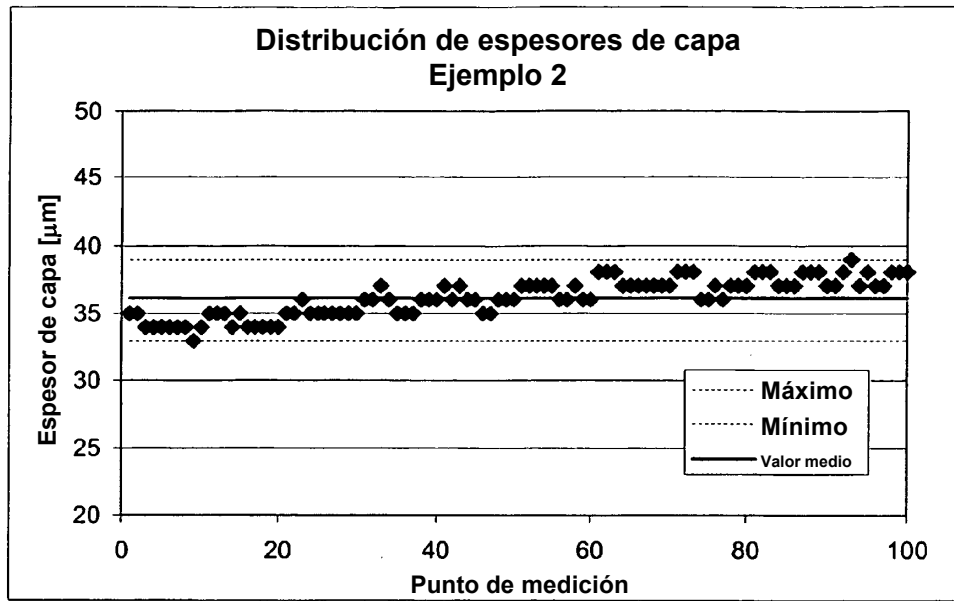


Figura 5:

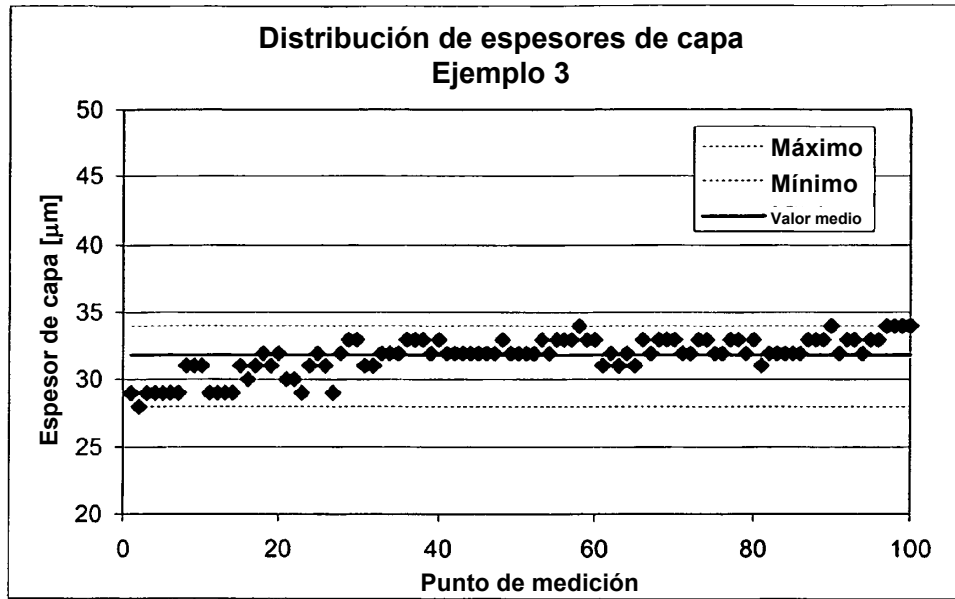


Figura 6:

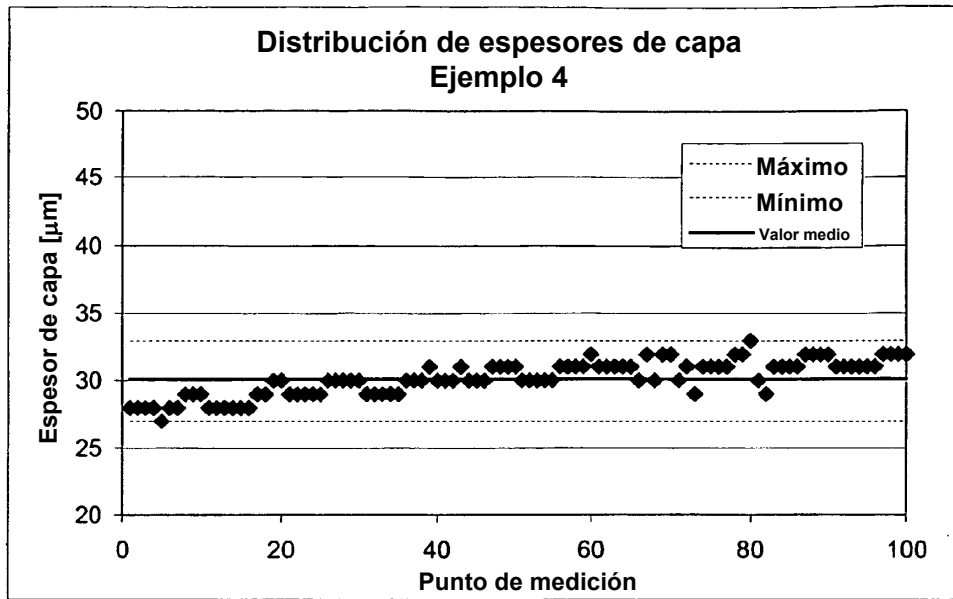


Figura 7:

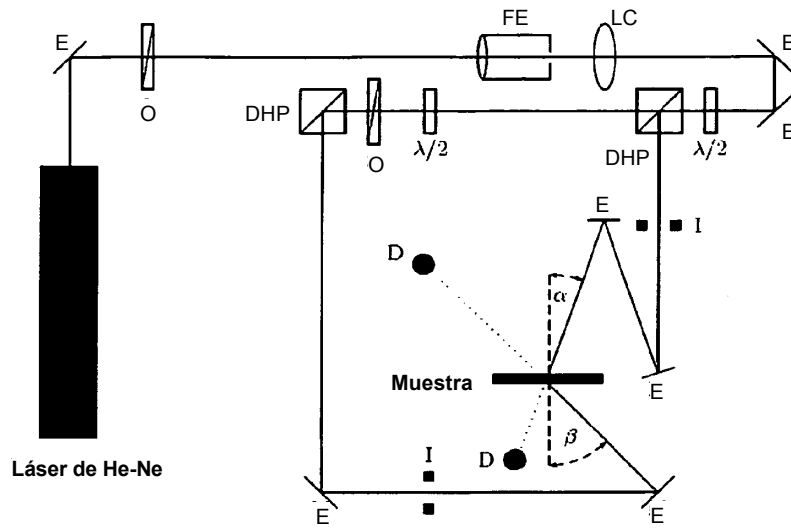


Figura 8:

